Brest 1972.

Série B
N° d'ordre : 12
N° de série: 10

N° d'enregistrement CNRS :
A.O. 7218

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE
Unité d'Enseignement et de Recherche
SCIENCES DE LA MATIERE ET DE LA MER
pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

René KERGOAT

NOUVEAUX OXOCOMPLEXES MOLECULAIRES ET IONIQUES DU MOLYBDENE V ET VI ET DU TUNGSTENE VI.

Soutenue le 7 octobre 1972 devant la commission d'examen

Président	M.P. SAUMAGNE, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale,
Examinateurs	M.R. ROHMER , Professeur à l'Université de Strasbourg,
	M.J.E. GUERCHAIS, Maître de Conférences à l'Université de Bretagne Occidentale.

---

1 9 7 2

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545816_0049

Série B
N° d'ordre : 12
N° de série: 10

N° d'enregistrement CNRS :
A.O. 7218

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE
Unité d'Enseignement et de Recherche
SCIENCES DE LA MATIERE ET DE LA MER
pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

René KERGOAT

NOUVEAUX OXOCOMPLEXES MOLECULAIRES ET IONIQUES DU MOLYBDENE V ET VI ET DU TUNGSTENE VI.

Soutenue le 7 octobre 1972 devant la commission d'examen

Président	M.P. SAUMAGNE, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale,
Examinateurs	M.R. ROHMER , Professeur à l'Université de Strasbourg,
	M.J.E. GUERCHAIS, Maître de Conférences à l'Université de Bretagne Occidentale.

---

1 9 7 2

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Président : M. QUERRE Julien

U.E.R. SCIENTIFIQUES

U.E.R. des Sciences de la Matière et de la Mer.

Directeur : M. LUCAS Albert (Biologie Animale)

U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles.

Directeur : M. BABIN Claude (Géologie).

Professeurs	M. BOCLE Jean	T	(Mathématiques)
	M. DIDIER Jean	T	(Géologie)
	M. JOHANNIN Pierre	T	(Physique)
	Mme MOREAU Mireille	TP	(Biologie Végétale)
	M. PERESSE Joseph	T	(Physique)
	M. QUERRE Julien	T	(Mathématiques)
	M. SAUMAGNE Pierre	T	(Chimie)
	Mme COURTOT-COUPEZ Jacqueline	TP	(Chimie)
	M. COURTOT Pierre	T	(Chimie)
Professeurs sans chaire	Mme JOHANNIN-GILLES Andrée		(Physique)
	Mme LAHAYE Jacqueline		(Biologie Animale)
	M. LE FLOCH Jean		(Océanographie)
	M. SERPOLAY Roger		(Physique)
Maître de Conférences	M. BABIN Claude		(Géologie)
	M. BERTHE Guy		(Mathématiques)
	M. BROISE Michel		(Mathématiques)
	M. BRUTER Claude		(Mathématiques)
	Mme GENIN-GAUCHER Janine		(Physique)
	M. GENIN Robert		(Physique)
	M. GRAVELLE Michel		(Géologie)
	M. GUERCHAIS Emile		(Chimie)
	M. LAURANSAN Jacques		(Chimie)
	M. LUCAS Albert		(Biologie Animale)
	M. PELHATE Joseph		(Biologie Végétale)
	M. PENOT Michel		(Biologie Végétale)
	M. PEYRAUD Claude		(Biologie Animale)
	M. PICARD Elie		(Physique)
	M. QUIVY Denis		(Physique)
	M. RENOUX André		(Physique)
	M. STURTZ Georges		(Chimie)
	M. WOLFF Claude		(Physique)
	M. R. GUGLIELMETTI		(Chimie)
Chargés d'Enseignement	M. CARVALLO Michel		(Mathématiques)
	M. N. CAMUS		(Mathématiques)

Secrétaire Général de l'Université : M. PRIOL Yves

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Minérale des U.E.R. scientifiques de l'Université de Bretagne Occidentale sous la direction de Monsieur J.E. GUERCHAIS, Maître de Conférences. Il m'a initié à la chimie minérale moléculaire et m'a fait largement bénéficier de son expérience. Je le remercie sincèrement pour l'intérêt constant qu'il a porté à mes recherches et les nombreux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur SALMAGNE d'avoir voulu accepter la présidence du jury chargé de sanctionner ce travail.

Je tiens à exprimer mes respectueux remerciements à Monsieur le Professeur ROHMER de l'Université de STRASBOURG pour l'honneur qu'il me fait en participant à mon jury de thèse.

Je remercie également Messieurs les Professeurs MAVEL de l'I.R.C.H.A. et GRIFFITH de l'Imperial College de Londres pour l'enregistrement des spectres E.S.C.A. et RAMAN.

Que tous mes collègues du laboratoire, les personnes qui m'ont aidé dans la partie pratique de ce travail et celles qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire soient assurés de ma sincère reconnaissance.

A mes parents,

A ma femme,

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I - OXODIPEROXOCOMPLEXES MOLECULAIRES DU MOLYBDENE(VI) ET DU TUNGSTENE (VI)	5
PARTIE EXPERIMENTALE	22
BIBLIOGRAPHIE	26
CHAPITRE II - OXOFLUOROCOMPLEXES MOLECULAIRES DU MOLYBDENE(V) ET (VI) ET DU TUNGSTENE(VI)	28
PARTIE EXPERIMENTALE	54
BIBLIOGRAPHIE	60
CHAPITRE III -"OXOSULFATO"ET "OXO-OXALATO" COMPLEXES IONIQUES ET MOLECULAIRES DU MOLYBDENE(VI) ET (V)	62
PARTIE EXPERIMENTALE	78
BIBLIOGRAPHIE	81
CHAPITRE IV - NOUVEAUX COMPLEXES MOLECULAIRES DU MOLYBDENE(V) AVEC LE COORDINAT "HYPOPHOSPHITO" : $PH_2O_2^-$	82
PARTIE EXPERIMENTALE	95
BIBLIOGRAPHIE	97
APPAREILLAGE ET ANALYSES	98
CONCLUSION GENERALE	101

INTRODUCTION GENERALE

Le molybdène et le tungstène, de numéros atomiques respectifs 42 et 74, éléments du sous-groupe VI_A de la classification périodique ont la configuration électronique externe $4\,d^5\,5\,s^1$ pour le premier, $5\,d^5\,6\,s^1$ pour le second. Leurs degrés d'oxydation supérieurs sont les plus stables.

Toutefois, leur comportement chimique révèle quelques différences, surtout vis-à-vis de la réduction. En effet, si en solution chlorhydrique ou bromhydrique par exemple, MoO_3 est facilement réduit par l'acide iodhydrique, le degré d'oxydation V du tungstène est lui par contre beaucoup moins accessible. Des réductions électrolytiques, ou des manipulations longues mettant en jeu un certain nombre de composés intermédiaires doivent alors être utilisées pour obtenir les ions du type WOX_5^{2-} (X = Cl ou Br). On ne connaît pas non plus d'hydroxyde du tungstène V analogue à $MoO(OH)_3$.

Ces quelques remarques préliminaires mises à part, on peut toutefois établir de nombreux rapprochements entre la chimie des deux métaux pour lesquels on connaît un large éventail de degrés d'oxydation s'étendant de -2 à +6. On peut s'attendre à plusieurs possibilités de coordination autour du molybdène ou du tungstène, qui dépendront en grande partie du remplissage électronique des couches 4d pour le premier et 5d pour le second. Des coordinats accepteurs-π tels que par exemple l'oxyde de carbone ou le cyclopentadiène se rencontrent tout naturellement aux degrés d'oxydation inférieurs (-2 à +1), degrés pour lesquels les orbitales $d\pi$ du molybdène et du tungstène sont occupées.

Par contre, aux états de valence supérieurs 5 et 6 pour lesquels la configuration externe des ions métalliques est d^1 et d^o, les "oxoespèces" sont prépondérantes en solution acide (en plus des nombreux hétéropolyacides molybdiques et tungstiques à structure en cage connus). Dans ce cas, le recouvrement en retour des orbitales pleines $p\pi$, de l'oxygène et celles vides, $d\pi$ de l'ion métallique, ajouté à la liaison σ ion métallique-oxygène confère à cette dernière un caractère de multiplicité et par le fait même de stabilité.

On a ainsi jusqu'à présent signalé plusieurs groupements différents dont

- pour Mo^{VI} et W^{VI} : MoO^{4+}, MoO_2^{2+}, WO_2^{2+}, MoO_3, WO_3, $Mo_2O_5^{2+}$

- pour Mo^{V} et W^{V} : MoO^{3+}, WO^{3+}, $Mo_2O_3^{4+}$, $Mo_2O_4^{2+}$

dans lesquels un ou plusieurs atomes d'oxygène jouent le rôle de coordinat terminal O_t.

Remarquons que les groupements $Mo_2O_5^{2+}$ et $Mo_2O_3^{4+}$, possèdent un atome d'oxygène en pont entre deux ions métalliques, tandis qu'il existe un double pont oxygène dans $Mo_2O_4^{2+}$. Les espèces dimères du tungstène paraissent moins connues.

Le caractère de multiplicité et la force de la liaison ($M-O_t$) (M = Mo ou W) dans les groupements cités font qu'ils sont stables et qu'ils se conservent dans plusieurs réactions. Ainsi suivant le milieu réactionnel on a pu mettre en évidence en solution l'existence de divers oxoanions dérivés de ces groupements parmi lesquels les plus nombreux sont sans doute les anions oxohalogénés.

Peu à peu, le développement de la chimie de coordination du molybdène et du tungstène a orienté en partie les travaux vers l'étude de complexes moléculaires. Dans cet esprit, nous nous sommes attachés à caractériser des types de complexation nouveaux et potentiellement différents. Dans tous les cas nous avons cherché à neutraliser par divers anions, quelques unes des "oxoespèces" précédemment signalées, et à compléter la sphère de coordination de l'ion métallique par l'apport de bases organiques neutres. On peut normalement s'attendre à la solubilité de telles molécules dans certains solvants organiques, du moins dans le cas de complexes monomères. Ce point est particulièrement important dans des réactions organiques homogènes et dans les milieux biologiques où ces éléments interviennent comme catalyseurs.

En nous limitant aux degrés d'oxydation 5 et 6 du molybdène et du tungstène, nous avons donc été amenés, vu la configuration électronique des ions métalliques, à choisir des coordinats à atomes d'oxygène-donneur ou d'azote-donneur, qui même en solution acide, à cause de leur bonne efficacité comme complexant, semblent stabiliser la forme moléculaire des composés.

L'ion peroxyde O_2^{2-}, intéressant dans les réactions d'oxydation des doubles liaisons carbonées, a aussi souvent pour effet d'augmenter la coordinence normale d'un métal de transition. Il a été choisi comme anion complexant du molybdène VI et du tungstène VI ; c'est ainsi que, de l'hexacoordinence qui domine dans le cas des deux ions métalliques considérés, on passe à l'heptacoordinence. On met en évidence une nouvelle forme monomère d'oxodiperoxocomplexes moléculaires, identiques à ceux du chrome, autre élément du groupe VI_A. Ils contiennent l'"oxoespèce" MO^{4+}, ou plus précisément le groupement $MO(O-O)_2$ et seront décrits dans le chapitre I.

Alors que de nombreux oxochloro et oxobromocomplexes moléculaires, tant monomères que dimères, ont été étudiés avec les deux derniers éléments du groupe VI_A, à différents degrés d'oxydation, on ne connaissait encore aucun oxofluorocomposé équivalent, sans doute parce que les méthodes de préparation des premiers ne sont pas applicables à ces derniers. En tournant cette difficulté, nous avons mis à profit le fort pouvoir complexant prévisible de l'ion F^- sur le molybdène V et VI et le tungstène VI pour neutraliser des groupements MO_2^{2+}, MoO^{3+} et $Mo_2O_3^{4+}$, et pu ainsi comparer l'influence des divers halogènes sur l'entourage de l'ion métallique et en particulier sur la liaison $(M-O_t)$. Cette étude fera l'objet du chapitre II.

Les ions sulfate SO_4^{2-} et oxalate $C_2O_4^{2-}$ peuvent se coordiner de plusieurs manières à un ion métallique, et se comportent comme chélates ou quelquefois servent de pont. Dans le chapitre III nous mettrons en évidence de tels modes de liaison dans quelques nouveaux complexes moléculaires et ioniques. On stabilise alors entre autres les groupements MoO_2^{2+} et $Mo_2O_3^{4+}$.

Bien qu'on puisse s'attendre à l'existence d'un pouvoir donneur des deux atomes d'oxygène de l'ion hypophosphite, peu de composés comportant le coordinat $PH_2O_2^-$ ont été signalés jusqu'à présent. Aucune structure cristalline qui permettrait de décrire à coup sûr les modes de liaisons n'a encore été établie. Dans le chapitre IV nous tenterons d'apporter quelques données supplémentaires à ce sujet en décrivant des "oxohypophosphito-complexes" moléculaires du molybdène V.

Bien que la structure moléculaire des nouveaux composés que nous avons mis en évidence ne soit pas définitivement établie, nous tenterons d'en préciser la stéréochimie en utilisant diverses méthodes physiques telles que la spectroscopie dans les domaines de l'infrarouge, du visible et de l'ultraviolet, la spectroscopie Raman, le magnétisme, la conductimétrie, la diffraction des rayons X, la résonance magnétique nucléaire (RMN), "la spectroscopie électronique pour l'analyse chimique"(E.S.C.A.).

Au degré d'oxydation VI, l'absence d'électrons "d" nous oblige à écarter quelques unes des méthodes physiques précédemment citées, à savoir le magnétisme et la spectroscopie dans le visible entre autres. De même au degré d'oxydation V, pour lequel existent de nombreuses espèces dimères, alors qu'on peut s'attendre à des absorptions dues aux transitions électroniques d-d, souvent utiles pour certaines conclusions sur l'entourage immédiat de l'ion métallique, d'autres bandes de forte intensité et d'origine différente les masquent quelquefois. Dans le cas particulier des coordinats 2-2'bipyridyle et o-phénanthroline, complexants de choix, à cause de la mise en jeu des orbitales sp^2 sur l'azote, des transferts de charge importants vers le métal provoquent les absorptions intenses signalées précédemment.

De même certaines fois, les couplages ion métallique-ion métallique conduisent à des valeurs du moment magnétique très différentes de celles attendues et sont quelquefois un obstacle à la formulation exacte des composés.

Nous essaierons cependant par des méthodes appropriées d'apporter les éléments nécessaires à la détermination de la stéréochimie des nouveaux complexes.

Signalons que d'autres auteurs ont fait paraître simultanément ou peu après nous à diverses reprises des publications se rapprochant des nôtres. Dans tous les cas elles confirment les résultats que nous avancions.

CHAPITRE I

OXODIPEROXOCOMPLEXES MOLECULAIRES DU MOLYBDENE (VI) ET DU TUNGSTENE (VI)

INTRODUCTION

La distance oxygène-oxygène, égale à 1,48 Å dans l'ion peroxyde O_2^{2-} donne à celui-ci la possibilité de jouer le rôle de coordinat bidenté sur un même métal central. Le groupement "peroxo" situé dans la sphère de coordination d'un ion métallique se rencontre principalement dans des composés ioniques avec des éléments des groupes V_A(V,Nb,Ta) et VI_A(Cr,Mo,W).

La présence du coordinat O_2^{2-} permet souvent à l'élément métallique d'avoir un nombre de liaisons plus élevé que celui normalement rencontré avec les autres groupements. Ainsi, le molybdène, le tungstène, le niobium et le tantale possèdent en général la configuration octaédrique, dont le domaine de stabilité semble accru par rapport à la configuration tétraédrique à cause de la grande dimension des ions métalliques Nb^{5+}, Ta^{5+}, Mo^{6+} et W^{6+}. On considère souvent que le vanadium est pseudopentacoordiné à cause de la différence des longueurs des liaisons de l'octaèdre.

Parmi les nombreux et différents peroxocomplexes de ces éléments, on rencontre quelques cas d'octocoordination, comme dans les composés $K_3[M^V(O\text{-}O)]_4$ (M^V = Nb ou Ta) (1), ou ceux possédant l'ion tétraperoxomolybdate $Mo(O\text{-}O)_4^{2-}$ (2)(3).

Avec trois coordinats O_2^{2-}, des formules du type $M^I[M^V(O\text{-}O)_3(AA)]$,nH_2O ont été établies. Dans ce cas M^I est un métal alcalin, M^V désigne le vanadium(4), le niobium ou le tantale (5) au degré d'oxydation V, et (AA), l'o-phénantroline ou la 2-2'bipyridyle. La structure cristalline du triperoxo-(o-phénanthroline) niobate de potassium trihydraté proposée par MATHERN, WEISS et ROHMER (6) confirme la présence des huit liaisons autour du métal. La substitution de la molécule (AA) par l'ion bidentate oxalate, $C_2O_4^{2-}$, conduit à la formule $M^I_3[M^V(O\text{-}O)_3C_2O_4]$,$nH_2O$ (4)(5).

De nombreux exemples de coordinence sept existent avec les ions "peroxohalogénés". L'halogène X est alors le fluor ou le chlore, et certains des composés isolés contiennent les ions suivants : $\left[M^{V}(O\text{-}O)X_5\right]^{2-}$ (M^{V} = Nb ou Ta) (7), $\left[M^{VI}O(O\text{-}O)X_4\right]^{2-}$ (M^{VI} = Mo ou W) (8). La coexistence des coordinats "peroxo" et "bromo" a aussi été prouvée dans quelques composés du molybdène hexavalent (9) bien que le coordinat Br^{-} soit connu pour son pouvoir réducteur.

OFFNER et DEHAND (10) obtiennent des monoperoxocomplexes du vanadium V, dans lesquels le groupement O_2^{2-} existe avec des coordinats organiques tridentés tels que l'acide dipicolinique ou la terpyridine. Là aussi, le métal est heptacoordiné, selon l'hypothèse des auteurs.

Dans les quelques exemples que nous avons cités, le cation est en général un métal alcalin ou alcalino-terreux.

Dans le cas particulier du molybdène et du tungstène, BEILES et coll. (11) ont isolé un certain nombre de sels peroxydiques de bases azotées auxquels ils ont attribué les formules $(pyH)_2MO_6$, $(quiH)_2MO_6$ etc... (M = Mo ou W ; py = pyridine ; qui = quinoléine). Différentes études physiques tendraient en fait à prouver dans ces sels l'existence d'anions dimères $(M_2O_{11})^{2-}$. On peut citer en particulier les résultats obtenus par GRIFFITH(12), en spectroscopie infrarouge et Raman, qui sont en accord avec les travaux en solution aqueuse de SOUCHAY (13).

Ces conclusions ont été confirmées par la diffraction des rayons X lors de la détermination par WEISS et coll. (14) de la structure cristalline du peroxomolybdate de pyridinium. Ces auteurs mettent en fait en évidence l'existence de l'anion $(Mo_2O_{11},2H_2O)^{2-}$, que STOMBERG (15), EINSTEIN et coll.(16) avaient déjà décrits respectivement pour les peroxomolybdate et tungstate de potassium de formule $K_2\left[M_2O_{11},2H_2O\right],2H_2O$ (M = Mo ou W).

Parmi les composés covalents connus, signalons les oxodiperoxocomplexes du chrome (VI) isolés avec des bases hétérocycliques monodentées (la pyridine) (17) et bidentées [l'o-phénanthroline et la 2-2'(bipyridyle)] (17a). Ils sont caractérisés par le groupement $CrO(O\text{-}O)_2$.

Jusqu'à ces derniers temps, les seuls peroxocomplexes moléculaires du molybdène VI contenant le groupement mononucléaire $MoO(O\text{-}O)_2$ avaient été précipités par LEWIS et WHYMAN (19) avec l'oxyde de triphénylphosphine et le dioxyde de bis-(diphénylphosphine-éthane) comme coordinats, par action de

l'eau oxygénée respectivement sur $MoOBr_3, 2Ph_3PO$ et $MoOBr_3, Ph_2P(O)CH_2\text{-}CH_2P(O)Ph_2$. Nous avons voulu étendre de telles séries d'oxodiperoxocomplexes au molybdène VI et au tungstène VI. Un travail simultané de MIMOUN, SEREE de ROCH et SAJUS (20) a d'ailleurs confirmé nos résultats.

RESULTATS ET DISCUSSION

A. *PROPRIETES PHYSIQUES*

Les composés que nous avons synthétisés sont stables, comparativement aux sels peroxydiques alcalins du molybdène et du tungstène. De plus ils sont bien définis et en général cristallisés. Les coordinats choisis sont le diméthylformamide (DMF) et l'hexaméthylphosphoramide (HMPT) pour le molybdène seul, l'oxyde de triphénylphosphine (Ph_3PO), l'oxyde de triphénylarsine (Ph_3AsO), la 2-2'bipyridyle(bipy) et l'o-phénanthroline(o-phen) pour le molybdène et le tungstène.

Les résultats de l'analyse centésimale confèrent à ces composés les formules générales $MO(O\text{-}O)_2, L_1L_2$ ou $MO(O\text{-}O)_2, (AA)$ dans lesquelles M est le molybdène ou le tungstène, L_1 et L_2 deux coordinats monodentés identiques dans le cas de DMF, Ph_3PO et Ph_3AsO, et différents avec HMPT (L_1 = HMPT, $L_2 = H_2O$). (AA) désigne un coordinat bidenté : o-phénanthroline ou 2-2'bipyridyle.

Les complexes qui seront décrits plus loin sont donc :

-1'oxodiperoxo bis(diméthylformamide)molybdène VI : $MoO(O\text{-}O)_2, 2DMF$
-1'oxodiperoxo (aquohexaméthylphosphoramide)molybdène VI : $MoO(O\text{-}O)_2, HMPT, H_2O$
-1'oxodiperoxo bis(oxyde de triphénylphosphine) molybdène VI : $MoO(O\text{-}O)_2, 2Ph_3PO$
-1'oxodiperoxo bis(oxyde de triphénylarsine)molybdène VI : $MoO(O\text{-}O)_2, 2Ph_3AsO$
-1'oxodiperoxo(2-2'bipyridyle)molybdène VI : $MoO(O\text{-}O)_2$, bipy
-1'oxodiperoxo(o-phénanthroline)molybdène VI : $MoO(O\text{-}O)_2$, o-phen
-1'oxodiperoxo bis(oxyde de triphénylphosphine)tungstène VI : $WO(O\text{-}O)_2, 2Ph_3PO$
-1'oxodiperoxo bis(oxyde de triphénylarsine)tungstène VI : $WO(O\text{-}O)_2, 2Ph_3AsO$
-1'oxodiperoxo(2-2'bipyridyle)tungstène VI : $WO(O\text{-}O)_2$, bipy
-1'oxodiperoxo(o-phénanthroline)tungstène VI : $WO(O\text{-}O)_2$, o-phen.

Les complexes du molybdène sont jaunes, ceux du tungstène blancs. Ils peuvent être conservés au froid. Si on les chauffe à 80°C environ, ils perdent leurs groupements "peroxo" et on récupère alors un mélange de trioxyde de molybdène MoO_3 et de coordinat, si celui-ci est solide.

La solubilité des complexes est faible dans l'eau, en général plus grande dans l'acétonitrile, le nitrobenzène et les alcools.

B. MESURES PHYSIQUES

Pour affirmer que les molécules organiques interviennent dans la sphère de coordination de l'ion métallique, et que les composés ne sont pas ioniques, on a effectué des mesures conductimétriques dans l'acétonitrile et une étude par spectroscopie infrarouge.

1. *Mesures conductimétriques*

Dans le tableau I sont consignées les valeurs de la conductivité molaire équivalente Λ des complexes pour des solutions de concentration 10^{-3}M dans l'acétonitrile. A titre comparatif on a également mesuré la conductivité du sel de pyridinium : $(pyH)_2Mo_2O_{11},2H_2O$ pour une concentration équivalente.

Les mêmes mesures ont été réalisées dans l'eau, lorsque cela était possible, afin de déterminer le comportement des complexes dans ce milieu.

On remarque que dans l'acétonitrile, la valeur de Λ est inférieure à 15 $\Omega^{-1}mole^{-1}cm^2$ pour la concentration envisagée. Ceci semble prouver que les complexes sont moléculaires, vu la valeur très supérieure (Λ = 125 Ω^{-1} $mole^{-1}cm^2$) de la conductivité du sel de pyridinium.

2. *Spectroscopie infrarouge et Raman*

a) partie organique

Les coordinats utilisés sont considérés comme étant des bases de LEWIS pouvant former des liaisons avec un métal de coordination, par mise en jeu d'une paire d'électrons d'un atome d'oxygène pour les molécules monodentées (DMF, HMPT, Ph_3PO, Ph_3AsO). Dans le cas de l'o-phénanthroline et de la 2-2'bipyridyle, les atomes "donneurs" sont les deux atomes d'azote.

Si l'on considère les coordinats monodentés, la fixation sur l'ion métallique de telles bases organiques doit en principe entraîner une diminution de l'ordre de la liaison C=O pour le DMF, P→O pour HMPT et Ph_3PO et As→O pour Ph_3AsO. En conséquence, il doit en résulter un déplacement des bandes de vibration caractéristiques des groupements carbonyle, phosphoryle et arsenyle. On observe un abaissement de fréquences pour les trois premiers coordinats précédemment cités, tandis que la bande de vibration ν(As→O) se

déplace en sens inverse (12 cm^{-1} pour le complexe du molybdène et 5 cm^{-1} pour celui du tungstène), comme l'avaient déjà observé COTTON et GOODGAME dans les dichloro et dibromo-bis (oxyde de triphénylarsine) manganèse II (21).

TABLEAU I

Mesures conductimétriques pour des solutions de concentration 10^{-3} M

Composés	Dans l'acétonitrile Λ en $\Omega^{-1}mole^{-1}cm^2$	Dans l'eau Λ en $\Omega^{-1}mole^{-1}cm^2$
$MoO(O\text{-}O)_2,2Ph_3AsO$	2,4	230
$MoO(O\text{-}O)_2,2Ph_3PO$	8,6	240
$MoO(O\text{-}O)_2$,o-phen	1,9	insoluble
$MoO(O\text{-}O)_2$,bipy	3	-
$MoO(O\text{-}O)_2$,2DMF	6,2	225
$MoO(O\text{-}O)_2,HMPT,H_2O$	11	215
$WO(O\text{-}O)_2,2Ph_3AsO$	13	insoluble
$WO(O\text{-}O)_2,2Ph_3PO$	14	-
$WO(O\text{-}O)_2$,o-phen	1,6	-
$WO(O\text{-}O)_2$,bipy	2,7	-
$(pyH)_2Mo_2O_{11},2H_2O$	125	190

Notons aussi que les complexes avec Ph_3PO présentent deux bandes de vibration $\nu(P\rightarrow O)$. On ne pointe qu'une seule, mais plus large, correspondant à la vibration $\nu(As\rightarrow O)$. SEREE de ROCH et coll. (20) ont constaté le même dédoublement pour $\nu(P\rightarrow O)$ et l'attribuent à la non-équivalence des deux coordinats organiques dans la molécule. Un certain nombre d'autres constatations va dans le sens de leur hypothèse. En effet, dans le complexe de formule $MoO(O\text{-}O)_2$,

2HMPT, deux bandes $\nu(P\rightarrow O)$ apparaissent, une seule pour $MoO(O-O)_2$,HMPT,H_2O et une seule aussi pour $MoO(O-O)_2$,HMPT,DMF et $MoO(O-O)_2$,HMPT,py(py = pyridine).

Dans le cas où le coordinat organique est l'o-phénanthroline ou la 2-2'bipyridyle, on observe les pics d'absorption caractéristiques des vibrations de valence $\nu(C=N)$, $\nu(C=C)$ et des modes de déformation $\gamma(C-H)$ dans les régions 1610,1430,850 et 770 cm^{-1}. L'augmentation de la fréquence de la vibration $\nu(C=N)$, ainsi que le dédoublement des bandes $\gamma(C-H)$ observés sur nos spectres, sont caractéristiques des liaisons par l'azote sur le métal de transition (22). De plus, l'absence de bandes vers 2400 cm^{-1}, région où doivent se situer les vibrations $\nu(N-H)$ des cations bipyridinium et o-phénanthrolinium confirme également les valeurs obtenues lors des mesures conductimétriques dans l'acétonitrile.

b) <u>partie inorganique</u>

Sur tous les spectres infrarouges des complexes, on observe une bande fine et intense aux environs de 950 cm^{-1}, attribuable à la vibration de valence $\nu(M-O_t)$ (O_t : oxygène terminal). Lorsque l'un des coordinats est l'eau, dans $MoO(O-O)_2$,HMPT,H_2O par exemple, cette bande est pointée à une fréquence supérieure (967 cm^{-1}), comme dans le cas d'autres complexes équivalents (20). On la retrouve à des positions comparables sur les spectres Raman.

On peut attribuer la symétrie C_{2v} au triangle formé par le métal et chaque coordinat "peroxo", ce qui implique la présence de trois vibrations du type $(2A_1+B_2)$ actives en spectroscopie infrarouge et Raman. Elles peuvent être différenciées en désignant par ν_1 la vibration de la liaison (O-O) du type A_1. Les liaisons ion-métallique-ion peroxyde donnent lieu à une première vibration ν_2, symétrique du type A_1, et ν_3, asymétrique du type B_2. Les bandes d'indexation $\nu_s(M\langle^{O}_{O})$ doivent en principe être plus intenses en Raman que celles dénommées $\nu_{as}(M\langle^{O}_{O})$.

En comparant avec d'autres travaux de GRIFFITH (23) sur des peroxocomplexes différents on relève dans la région de 850 cm^{-1} (860 à 875 cm^{-1} pour Mo ; 835 à 850 cm^{-1} pour W) une bande attribuable à la vibration (O-O). Elle se présente d'ailleurs sous forme de doublet en infrarouge.

TABLEAU II

Position en cm^{-1} et attribution proposée des principales bandes d'absorption des oxodiperoxocomplexes en spectroscopie infrarouge.

Composé	$\nu(M\text{-}O_t)$	$\nu(O\text{-}O)$	$\nu_s(M<^{O}_{O})$	$\nu_{as}(M<^{O}_{O})$	$\nu(A\text{-}O)$ (A=C,P,As)	Déplacement $\Delta\nu(A\text{-}O)cm^{-1}$	Vibrations de la molécule H_2O
$MoO(O\text{-}O)_2,2Ph_3AsO$	952 m	860 F - 840 F	535 m	580 m	892 F (880)[b]	+ 12	
$WO(O\text{-}O)_2,2Ph_3AsO$	958 m	857 m - 833 F	535 f	580 f	885 F	+ 5	
$MoO(O\text{-}O)_2,2Ph_3PO$	954 F	878 F - 868 F	535 F	580 m	1173 m 1163 m (1188)[b]	- 15 - 25	
$WO(O\text{-}O)_2,2Ph_3PO$	957 TF	851 m - 836 F	542 TF	585 m	1170 m 1158 m	- 18 - 30	
*$MoO(O\text{-}O)_2,2DMF$	943	875	540	587	1650 (1672)[b]	- 22	
*$MoO(O\text{-}O)_2,HMPT,H_2O$	967	880	535	?	1187 (1210)[b]	- 23	3400 1610

ν : vibration de valence ; ν_s : vibration symétrique ; ν_{as} : vibration asymétrique ;

b : position de la bande dans le coordinat ; TF : très fort ; F : fort ; m : moyen ; f : faible ; tf : très faible.

* : spectres moins bien résolus.

TABLEAU II'

Position en cm^{-1} et attribution proposée des principales bandes d'absorption des oxodiperoxocomplexes en spectroscopie infrarouge.

Composés	$\nu(M-O_t)$	$\nu(O-O)$	$\nu_s(M<^{O}_{O})$	$\nu_{as}(M<^{O}_{O})$	γ(C-H) (c)	γ(C-H)(d)	ν(C=C)	ν(C=N)
$MoO(O-O)_2$,bipy	938 TF	863 TF-859ep.	535 m	580 m	770 TF 728 m		1472 F 1444 TF	1607 m 1599 F
$WO(O-O)_2$,bipy	947 F	850 f-835 f	545 m	597 f	775 m 730 m		1475 m 1449 F	1612 m 1603 F
$MoO(O-O)_2$,o-phen	952 TF	867 F-857 F	538 m	588 f	733 m 723 m	852 F 845 m	1520 F 1430 F	1629 m
$WO(O-O)_2$,o-phen	959 F	858 m-841 m	550 f	595 f	734 m 723 f	853 m -	1522 - 1510 m 1424 F	1621 f 1629 f
2-2' bipyridyle					755 TF		1452 TF 1458 TF	1578 TF
o-phénanthroline, H_2O					737 TF	852 TF	1422 TF 1503 F	1615 m

ν : vibration de valence ; ν_s : vibration symétrique ; ν_{as} : vibration asymétrique ; γ : déformation hors du plan ;
(c) hétérocycle ; (d) : noyau central
TF : très fort ; F : fort ; m : moyen ; f : faible ; tf : très faible.

TABLEAU II"

Spectres Raman de la partie inorganique
des oxodiperoxo complexes
Position des bandes en cm^{-1} et attribution proposée.

Composé	$\nu(M\text{-}O_t)$	$\nu(O\text{-}O)$	$\nu_s(M<^{O}_{O})$	$\nu_{as}(M<^{O}_{O})$
$MoO(O\text{-}O)_2$,o-phen	950 (10)	878 (5)	538 (7)	588 (2)
$WO(O\text{-}O)_2$,o-phen	952 (10)	856 (5)	562 (8)	594 (1)
$MoO(O\text{-}O)_2$,2-2'bipy	945 (10)	870 (7)	530 (9)	582 (3)
$WO(O\text{-}O)_2$,2-2'bipy	948 (10)	850 (9)	550 (8)	596 (2)
$MoO(O\text{-}O)_2$,$2Ph_3PO$	956 (10)	880 (4)	542 (7)	588 (2)
$WO(O\text{-}O)_2$,$2Ph_3PO$	962 (10)	854 (2)	562 (3)	590 (1)
$MoO(O\text{-}O)_2$, $2Ph_3AsO$	954 (5)	877 (7) ou 886 (7)	536 (10)	585 (3)
$WO(O\text{-}O)_2$,$2Ph_3AsO$	960 (4)	834 (7) ou 858 (4)	556 (10)	583 (3)

On a indiqué entre parenthèses l'intensité relative des différentes bandes.
Pour les complexes avec Ph_3AsO l'indexation de la bande de vibration $\nu(O\text{-}O)$ est rendue difficile par la présence au même endroit de celle attribuable à $\nu(As \rightarrow O)$

On a attribué la bande pointée à 540 cm^{-1} à la vibration symétrique de la liaison ion métallique-peroxyde et celle à 580 cm^{-1} à la vibration asymétrique de la même liaison. C'est dans ces régions qu'on peut s'attendre à la présence de bandes de vibration des liaisons métal-oxygène d'ordre un, probablement assez proche de ce qui existe dans de tels groupements.

Les résultats déduits des spectres infrarouges et Raman sont consignés dans les tableaux II,II' et II".

" E S C A "

Nous avons voulu par la spectroscopie de photoélectrons mettre en évidence une possible différence d'énergie d'ionisation entre les coordinats "oxo" O^{2-} et "peroxo" O_2^{2-}, tous deux liés au molybdène ou au tungstène. On a considéré l'ionisation du niveau 1s. Malheureusement, dans tous les complexes, même ceux ne contenant pas de l'oxygène, un pic intense apparaît pour une énergie voisine de 530 eV. Cette absorption correspond toujours à de l'oxygène atmosphérique adsorbé par l'échantillon, et en aucun cas on n'a pu discerner de déplacements significatifs entre l'ionisation de l'oxygène "élément" et celle des ions précédemment cités.

Par contre, dans un autre travail (30), il a été possible de différencier deux sortes d'atomes d'azote pour lesquels intervient aussi l'ionisation du niveau 1s, avec une énergie voisine de 399 eV. Dans des complexes contenant des cations du type R_4N^+ (R = méthyl,éthyl,n-butyl), de formule $[R_4N]_2M^{II}(NCX)_4$ (M :métal de la première série de transition ; X = O,S,Se) deux pics bien séparés apparaissent (figure 1). Le premier situé à 402 eV. correspond à l'ammonium du cation, tandis que le second, nécessitant une énergie plus faible (397 eV) provient de l'atome d'azote du pseudo-halogène.

L'oxygène considéré comme coordinat "oxo" ou "peroxo" semble avoir des différences d'énergies d'ionisation inférieures à la limite de résolution de l'appareillage pour pouvoir être individualisé par la méthode "ESCA". Le diagramme du complexe $MoO(O\text{-}O)_2$,o-phen ne révèle qu'un seul pic à 530,9 eV pour l'ionisation de l'oxygène.

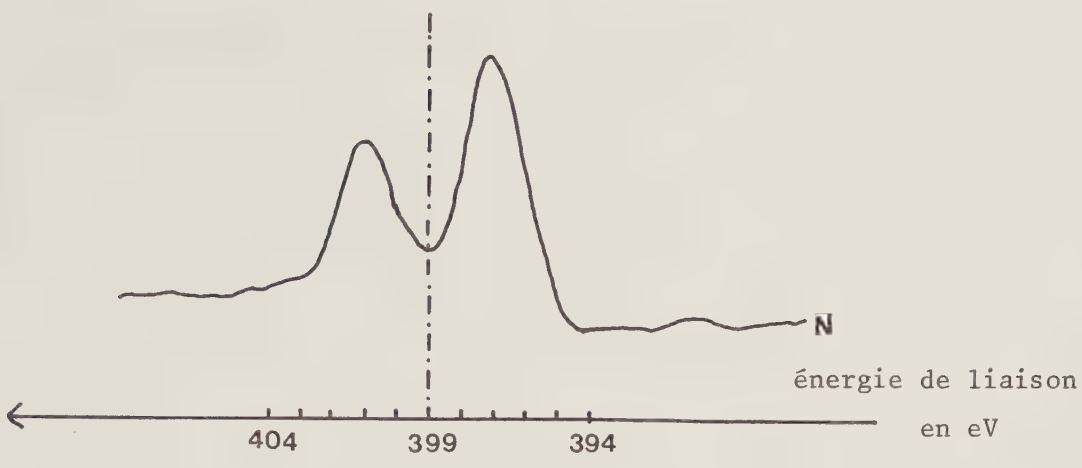


Figure 1 - Energie de liaison de l'azote dans $\{R_4N\}_2M^{II}(NCX)_4$

3. Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques effectuées à température ambiante (298°K) donnent une valeur du moment magnétique de l'ordre de 0,1 à 0,2 magnéton de Bohr, et confirment ainsi le degré d'oxydation VI du métal, qui dans ce cas possède la configuration électronique externe d^o.

Ce faible moment magnétique observable également dans des peroxo-composés du chrome (24), du niobium et du tantale (5) indique l'absence de composante de spin et est probablement dû à un léger paramagnétisme indépendant de la température.

4. Diffraction des rayons X

On a comparé les diagrammes de poudres obtenus par diffraction de rayons X en chambre DEBYE-SCHERRER. Les distances interréticulaires indiquées sur les tableaux III et IV sont analogues pour les deux complexes de la 2-2'bipyridyle d'une part, ceux de l'o-phénanthroline d'autre part. On peut également suggérer à partir du tableau V que les quatre composés avec les oxydes de triphénylphosphine et triphénylarsine sont isotypes.

TABLEAU III

Distances réticulaires des oxodiperoxocomplexes en Å

$MoO(O-O)_2$,2-2'bipy	$WO(O-O)_2$,2-2'bipy	I
6,87	6,92	F
5,75	5,78	TF
5,14	5,14	f
4,67	4,69	m
4,46	4,47	m
4,26	4,27	f
3,77	3,78	f
3,62	3,63	f
3,52	3,52	f
3,40	3,41	f
3,23	3,24	f
3,08	3,10	m
2,66	2,67	m
2,62	2,63	m

I : Intensité ; TF : très fort ; F : fort ; m : moyen
f : faible ; tf : très faible.

TABLEAU IV

Distances réticulaires des oxodiperoxocomplexes en Å

$MoO(O-O)_2$, o-phen	$WO(O-O)_2$, o-phen	I
7,89	7,90	F
5,49	5,49	TF
4,69	4,71	f
4,49	4,49	m
3,92	3,92	F
3,48	3,49	F
3,17	3,18	m
3,00	3,01	f
2,88	2,90	f
2,75	2,75	F
2,60	2,60	f
2,47	2,48	m
2,35	2,36	m
2,24	2,24	F

I : Intensité ; TF : très fort ; F : fort ; m : moyen
f : faible ; tf. très faible.

TABLEAU V

Distances réticulaires des oxodiperoxocomplexes en Å

$MoO(O-O)_2,2Ph_3PO$	$WO(O-O)_2,2Ph_3PO$	$MoO(O-O)_2,2Ph_3AsO$	$WO(O-O)_2,2Ph_3AsO$	I
8,42	8,42	8,53	8,53	TF
6,94	6,94	7,01	7,01	TF
6,32	6,32	6,41	6,43	m
5,62	5,64	-	-	tf
5,33	5,33	5,34	5,34	F
4,84	4,85	4,86	4,86	m
4,63	4,64	4,63	4,63	F
4,39	4,40	4,41	4,43	F
4,20	4,21	4,25	4,25	TF
3,90	3,91	3,93	3,94	m
3,70	3,70	3,74	3,75	F
3,56	3,56	3,60	3,61	F

I : Intensité ; TF : très fort ; F : fort ; m : moyen ; f : faible ; tf : très faib

En ce qui concerne la structure moléculaire elle-même, l'analogie que nous supposions exister entre les oxodiperoxocomplexes du chrome d'une part et ceux du molybdène et du tungstène d'autre part (27) a été prouvée depuis par WEISS et coll. (28) lors de la détermination des structures de $MoO(O\text{-}O)_2$,HMPT,H_2O et $MoO(O\text{-}O)_2$,HMPT,py.

Dans le schéma (a) ci-dessous proposé par nous, c,c' et c" désignent l'atome d'oxygène terminal et les atomes donneurs des coordinats organiques. WEISS et coll. en ont précisé les positions relatives (schéma b). Ils ont montré que les quatre atomes d'oxygène formant les deux groupements "peroxo" sont dans un même plan. L'ion métallique Mo^{VI} est situé au-dessus de ce plan, du même côté que l'atome d'oxygène terminal O_1.

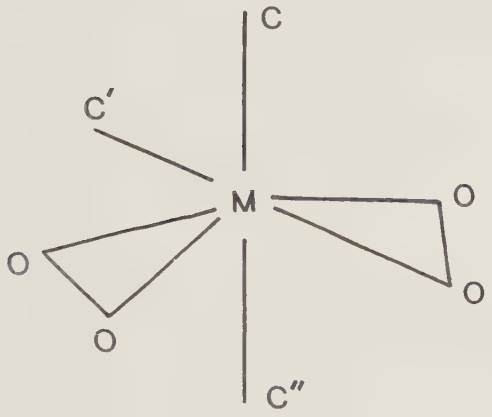


Schéma (a)

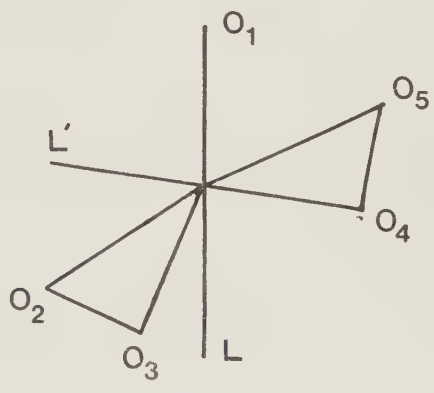


Schéma (b)

Dans la molécule $MoO(O\text{-}O)_2$,HMPT,H_2O, le coordinat L' est HMPT tandis que l'eau est représentée par L. Dans la seconde structure L désigne la pyridine.

Dans ces composés le polyèdre de coordination autour du molybdène est donc une bipyramide pentagonale dans laquelle les deux groupements "peroxo" O_2-O_3 et O_4-O_5 sont en position équatoriale, tandis que l'atome O_1 occupe une position axiale.

Ceci permet alors de proposer une liaison par l'intermédiaire des électrons π^*2p_y des orbitales occupées antiliantes des groupements peroxydes et des orbitales vides $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} du métal de transition selon le schéma représenté par la figure 2

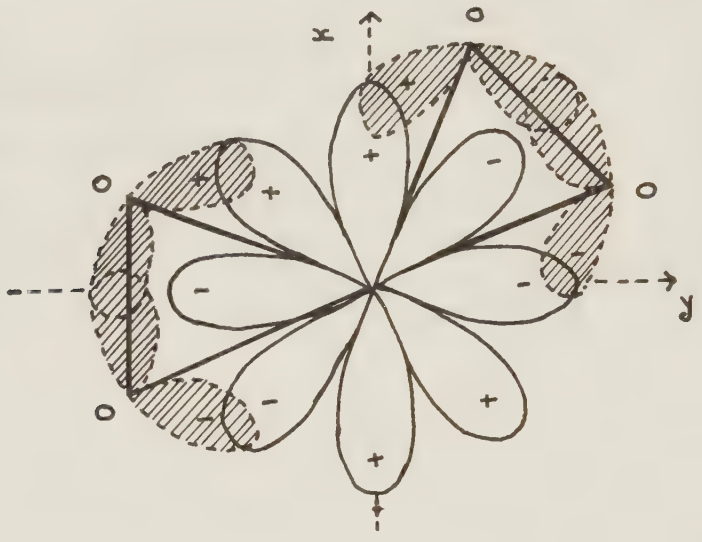


Figure 2 - Liaisons des groupements "peroxo" à l'ion métallique

C. PROPRIETES CHIMIQUES DES OXODIPEROXOCOMPLEXES

En se rapportant au tableau I, relatif aux mesures conductimétriques, on constate que le comportement des complexes est totalement différent en solution aqueuse,par rapport à celui observé en solution organique (acétonitrile ou alcool).

Les valeurs de Λ, conductivité molaire équivalente, sont supérieures à 200 $\Omega^{-1}mole^{-1}cm^2$ pour des concentrations identiques et elles sont comparables à la valeur mesurée pour $(pyH)_2Mo_2O_{11},2H_2O$. On peut cependant noter au passage que peu de nos composés sont suffisamment solubles dans l'eau pour de telles mesures. Les quelques expériences que nous avons pu réaliser semblent pourtant confirmer que les complexes deviennent ioniques en solution aqueuse. Les résultats de diverses mesures entreprises par SEREE de ROCH et coll. (20) vont aussi dans ce sens. Ces derniers auteurs ont neutralisé les solutions aqueuses, qui sont très acides (pH ≃ 1 à 3) par la soude et enregistré les courbes potentiométriques correspondantes. Ils obtiennent deux points d'inflexion,

le premier correspondant à un rapport $\frac{OH^-}{M} = 1$. Le pH prend alors une valeur voisine de 6. Le second se présente pour une valeur du pH égale à 9-10 et correspond à un rapport $\frac{OH^-}{M} = 2$.

Les équations suivantes pour les réactions sont alors proposées :

$$2MO(O\text{-}O)_2,L_2 + H_2O \rightleftharpoons M_2O_{11}^{2-} + 2H^+ + 4\ L \qquad (1)$$

$$H_2M_2O_{11} + 2NaOH \longrightarrow Na_2M_2O_{11} + 2H_2O \qquad (2)$$

$$Na_2M_2O_{11} + 3H_2O + 2NaOH \longrightarrow 2Na_2MO_4 + 4H_2O_2 \qquad (3)$$

Les deux points d'inflexion correspondent ainsi aux produits du molybdène ou du tungstène obtenus selon les équations (2) et (3), tandis que la valeur élevée de la conductivité molaire est le fait de la dissociation des complexes dans l'eau selon l'équation (1).

De ce fait, cette courbe ressemble aux courbes de neutralisation de l'acide peroxomolybdique $H_2Mo_2O_{11}$ décrites par CSANYI (25) et RICHARDSON (26).

Cette facilité de départ des coordinats L se retrouve dans les résultats des études de RMN du proton effectuées par SEREE de ROCH et coll.(20). En solution aqueuse en effet, les déplacements chimiques entre les protons du coordinat (HMPT) libre et de ce même coordinat lié dans les complexes $MoO(O\text{-}O)_2$, $HMPT,H_2O$ et $WO(O\text{-}O)_2,HMPT,H_2O$ n'est que de 1 à 3 cps, tandis qu'ils sont de l'ordre de 9 à 10 cps en solution dans le méthanol où l'hexaméthylphosphoramide semble donc plus fortement lié au métal.

CONCLUSION

On a isolé des nouveaux oxodiperoxocomplexes moléculaires stables du molybdène VI et du tungstène VI contenant le groupement mononucléaire $MO(O\text{-}O)_2$. En plus des cinq atomes d'oxygène ainsi définis, des bases organiques monodentées et bidentées confèrent au métal central une heptacoordination. Alors qu'en solution organique les complexes sont covalents, ils se dissocient dans l'eau pour donner naissance à l'ion dimère $\left[M_2O_{11},2H_2O\right]^{2-}$.

Les propriétés oxydantes de ces oxodiperoxocomplexes ont été mises à profit pour réaliser l'époxydation d'oléfines (29).

OXODIPEROXOCOMPLEXES

PARTIE EXPERIMENTALE

PREPARATION DES OXODIPEROXOCOMPLEXES

I. Composés du molybdène

On prépare une solution jaune A par dissolution à chaud de 1,27g (8.10^{-3}M) d'acide molybdique dans 20 ml d'eau oxygénée à 30%.

1. *Oxodiperoxo bis(diméthylformamide)molybdène VI* : $MoO(O-O)_2,2HCON(CH_3)_2$

A la solution A on ajoute 1,2g (16.10^{-3}M) de DMF dissous dans 100 ml d'éthanol absolu. Le mélange est évaporé sous pression réduite jusqu'à apparition d'un produit jaune cristallin ; on le lave à l'alcool, l'éther, et il est séché sous vide.

Analyse pour $MoO_7C_6H_{14}N_2$

Calc.% :	C : 22,37	H : 4,38	N : 8,70
Tr. % :	22,17	4,58	8,81

2. *Oxodiperoxo(aquohexaméthylphosphoramide)molybdène VI* : $MoO(O-O)_2,\left[(CH_3)_2N\right]_3PO,H_2O$

La solution jaune obtenue par mélange de la solution A et de 1,4g de HMPT dilué dans 100 ml d'éthanol absolu est porté à reflux pendant une heure et évaporé sous pression réduite. Des cristaux jaunes précipitent. Ils sont récupérés comme précédemment.

Analyse pour $MoO_7C_6H_{20}N_3P_2$

Calc.% :	C : 19,3	H : 5,36	N : 11,3	P : 8,32
Tr.% :	18,23	5,20	11,9	8,02

3. *Oxodiperoxo(o-phénanthroline)molybdène VI : $MoO(O-O)_2,C_{12}H_8N_2$*

Une solution de 1,6g (8.10^{-3}M) d'o-phénanthroline monohydratée dissoute dans 100 ml d'éthanol absolu est mélangée à la solution A. Un produit jaune clair précipite immédiatement et prend une coloration rose. Le mélange est laissé au repos pendant quelques heures jusqu'à ce que prenne fin le dégagement de bulles dans la solution. Le produit qui reprend peu à peu sa couleur jaune est filtré, lavé et séché sous vide.
Analyse pour $MoO_5C_{12}H_8N_2$

Calc.% :	C : 40,47	H : 2,26	N : 7,86
Tr.% :	40,61	2,59	8,01

4. *Oxodiperoxo(2-2' bipyridyle)molybdène VI : $MoO(O-O)_2,C_{10}H_8N_2$*

On ajoute comme précédemment à la solution A une solution alcoolique de 1,25g (8.10^{-3}M) de coordinat. On observe le même phénomène de changement de coloration que précédemment.
Analyse pour $MoO_5C_{10}H_8N_2$

Calc.% :	C : 36,16	H : 2,43	N : 8,43
Tr.% :	36,14	2,59	8,51

5. *Oxodiperoxo-bis(oxyde de triphénylphosphine)molybdène VI : $MoO(O-O)_2,2(C_6H_5)_3PO$*

Une solution alcoolique de 4,65g (16.10^{-3}M) de $(C_6H_5)_3PO,0,5\ H_2O$ dans 100 ml d'éthanol absolu est ajoutée à la solution A. Le mélange est porté à reflux pendant une heure et évaporé sous pression réduite. Des cristaux jaunes précipitent ; ils sont lavés à l'alcool, l'éther et séchés sous vide.
Analyse pour $MoO_7C_{36}H_{30}P_2$

Calc.% :	C : 59,03	H : 4,13	P : 8,46
Tr.% :	58,72	4,20	8,28

6. *Oxodiperoxo-bis(oxyde de triphénylarsine)molybdène VI* : $MoO(O-O)_2,2(C_6H_5)_3AsO$

On dissout 5,15g (16.10^{-3}M) de $(C_6H_5)_3AsO$ dans 100 ml d'éthanol absolu. Cette solution est ajoutée à la solution A et on adopte le même procédé que pour le complexe précédent.

Analyse pour $MoO_7C_{36}H_{30}As_2$

Calc.% :	C : 52,70	H : 3,69	
Tr.% :	52,75	3,61	

II. Composés du tungstène

On prépare une solution B de couleur blanchâtre par dissolution de 2,5g(10^{-2}M) d'acide tungstique H_2WO_4 dans 20 ml d'eau oxygénée à 30%. Les coordinats dissous dans l'éthanol absolu sont mélangés à cette solution selon le même procédé que précédemment. Les produits obtenus sont blancs.

1. *Oxodiperoxo(o-phénanthroline)tungstène VI* : $WO(O-O)_2,C_{12}H_8N_2$

On ajoute dans ce cas 2g (10^{-2}M) d'o-phénanthroline monohydratée.

Analyse pour $WO_7C_{12}H_8N_2$

Calc.% :	C : 32,46	H : 1,82	N : 6,32
Tr.% :	32,85	1,92	6,35

2. *Oxodiperoxo(2-2'bipyridyle)tungstène VI* : $WO(O-O)_2,C_{10}H_8N_2$

On ajoute 1,56g (10^{-2}M) de 2-2'bipyridyle.

Analyse pour $WO_7C_{10}H_8N_2$

Calc.% :	C : 28,59	H : 1,92	N : 6,67
Tr.% :	29,06	2,10	6,73

3. *Oxodiperoxo-bis(oxyde de triphénylphosphine)tungstène VI* : $WO(O-O)_2,2(C_6H_5)_3PO$

La quantité d'oxyde de triphénylphosphine hémihydraté ajoutée est 5,8g.

Analyse pour $WO_7C_{36}H_{30}P_2$

Calc.% :	C : 52,70	H : 3,68	P : 7,55
Tr.% :	53,15	3,85	7,67

4. *Oxodiperoxo-bis(oxyde de triphénylarsine)tungstène VI* : $WO(O-O)_2,2(C_6H_5)_3AsO$

On ajoute 6,44g d'oxyde de triphénylarsine.

Analyse pour $WO_7C_{36}H_{30}As_2$

Calc.% :	C : 47,60	H : 3,33	As : 16,49
Tr.% :	47,38	3,31	15,83

Les préparations décrites ci-dessus diffèrent légèrement de celles de SEREE de ROCH et coll. Alors que pour ces auteurs MoO_3 servait de produit d'apport du molybdène, nous avons utilisé l'acide molybdique beaucoup plus soluble dans l'eau oxygénée.

BIBLIOGRAPHIE

1. a) BALKE et SMITH, J.amer.chem.Soc.,30,p.1637,1908.
   b) SIEVERTS et MULLER, Z.anorg.chem.,173,p.297,1928.
   c) MELIKOFF et PISSARJEWSKI, Z.anorg.chem.,20,p.340,1899.
   d) BALKE, J.amer.chem.Soc.,27,p.1140,1905.
2. K. GLEU, Z.anorg.allgem.chem.,204,p.67,1932.
3. A. MENEZ, F. PETILLON et J.E. GUERCHAIS, C.R.Acad.Sc.,269,p.1104,1969.
4. J. SALA-PALA et J.E. GUERCHAIS, J.chem.Soc.,(A),p.1132,1971.
5. C. DJORDJEVIC et N. VULETIC, Inorg.Chem.,7,p.1864,1968.
6. G. MATHERN, R. WEISS et R. ROHMER, Chem.comm.,p.153,1970.
7. a) W.P. GRIFFITH, J.chem.Soc.,p.5248,1964.
   b) J.E. GUERCHAIS, Thèse, Strasbourg,1965.
   c) J.E. GUERCHAIS, B. SPINNER et R. ROHMER, Bull.Soc.chim.,p.55,1965.
   d) J. DEHAND, J.E. GUERCHAIS et R. ROHMER, Bull.Soc.chim.,p.346,1966.
8. a) A. PICCINI, Z.anorg.allgem.Chem.,1,p.52,1892.
   b) E. WENDLING, R. ROHMER et R. WEISS, Rev.Chim.Miner.,1,p.255,1964.
9. M.T. YOUINOU, F. PETILLON et J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.chim.p.1589,1969.
10. F. OFFNER et J. DEHAND, C.R.Acad.Sci.,273,p.50,1971.
11. R.G. BEILES, R.A. SAFINA et E.M. BEILES, Russ.J.Inorg.Chem.,6,p.825,1961.
12. W.P. GRIFFITH, J.chem.Soc.,p.5345,1963.
13. P. SOUCHAY, Bull.Soc.chim.,p.122,1949.
14. A. MITSCHLER, J.M. LE CARPENTIER et R. WEISS, Chem.comm.,p.1260,1968.
15. R. STOMBERG, Acta Chim.Scand.,22,p.1076,1968.
16. F.W.B. EINSTEIN et B.R. PENFOLD, Acta crystallogr.,16A,p.35,1963.
17. a) O.F. WIED, Ber.d.deutsch.chem.ges.,30,p.2178,1897.
   b) E.H. ROSENFELD, W.A. KUTSCH, H. OHL et H. WOHLERS, Ber.d.Naturforsch.ges. Freiburg,17,p.35,1906.
   c) K.A. HOFMANN et H. HEINDLMAIER, Ber.d.deutsch.Chem.ges.,38,p.3066,1905.
18. R. STOMBERG, Arkiv för Kemi,22,p.49,1964.
19. J. LEWIS et R. WHYMAN, J.chem.Soc.,(A),p.211,1966.
20. H. MIMOUN, I. SEREE de ROCH et L. SAJUS, Bull.Soc.chim.,p.1481,1969.
21. D.M.L. GOODGAME et F.A. COTTON, J.chem.Soc.,p.3735,1961.
22. A.A. SCHILT et T.C. TAYLOR, J.inorg.nucl.Chem.,9,p.211,1959.

23. a) W.P. GRIFFITH et T.D. WICKINS, J.chem.Soc.,p.590,1967.
b) W.P. GRIFFITH et T.C. WICKINS, J.chem.Soc.,p.5248,1964.
c) W.P. GRIFFITH et T.C. WICKINS, J.chem.Soc.(A),p.397,1968.
24. J.E. FERGUSSON, C.J. WILKINS et J.F. YOUNG, J.chem.Soc.,p.2136,1962.
25. L.J. CSANYI, Acta chim.Acad.Sci.Hungar.,14,p.79,1958.
26. E. RICHARDSON, J.less.comm.Metals,p.360,1960.
27. R. KERGOAT et J.E. GUERCHAIS, C.R.Acad.Sci.,268,1969,p.2304.
28. J.M. LE CARPENTIER, A. MITSCHLER, R. SCHLUPP et R. WEISS, Communication Société Chimique de France, Section Est, Besançon le 22.11.1969.
29. H. MIMOUN, I. SEREE de ROCH et L. SAJUS, Tetrahedron,26,1970,p.37.
30. J. ESCARD, G. MAVEL, J.E. GUERCHAIS et R. KERGOAT, à paraître.

CHAPITRE II

OXOFLUOROCOMPLEXES MOLECULAIRES DU MOLYBDENE V ET VI ET DU TUNGSTENE VI

INTRODUCTION

Par la réaction entre la chlorhydrine molybdique de formule globale $MoO_3,2HCl$ en solution chlorhydrique 10 à 12 N, et quelques coordinats organiques dont certains ont déjà été cités dans le chapitre précédent, nous avons mis au point une nouvelle méthode simple de préparation des dioxodichlorocomplexes du molybdène VI, qui est décrite dans la partie expérimentale. Les composés obtenus, de formule générale $MoO_2Cl_2,2L$ [L : coordinat monodenté], ou $MoO_2Cl_2,(AA)$ [(AA) : coordinat organique bidenté], avaient jusqu'à présent été synthétisés par des réactions très différentes de la nôtre, à partir du dioxydichlorure de molybdène VI, MoO_2Cl_2 obtenu par voie sèche (1 à 8).

Ce travail semble donc confirmer l'hypothèse de GRIFFITH (1) selon laquelle l'espèce moléculaire $MoO_2Cl_2(H_2O)_2$ existe dans des solutions d'HCl 6N. Nous proposons un comportement identique en milieu fluorhydrique.

Les résultats publiés récemment par PETROSYANTS et BUSLAEV (9) après notre publication (35) lors d'une étude de la résonance magnétique nucléaire du fluor sur des solutions du molybdène VI en milieu fluorhydrique semblent aller dans le même sens.

On a ainsi isolé des dioxodifluorocomplexes moléculaires du molybdène VI et du tungstène VI, formulés $MoO_2F_2,2L$ (M=Mo ou W) ou $MoO_2F_2(AA)$ (M=Mo). Jusqu'à présent, le seul composé monomère connu contenant le groupement MoO_2F_2 semblait être $MoO_2F_2,2H_2O$, signalé par NIKOLAEV et OPALOVSKII (10) et étudié par KHARITONOV et coll. (11). Les autres produits oxyfluorés du molybdène VI et du tungstène VI sont ioniques et possèdent par exemple les groupements $[MoO_3F_2,H_2O]^{2-}$, $[MO_2F_3(H_2O)]^{-}$, $[MO_2F_4]^{2-}$ (1)(12)(13)(14), ou encore

des groupements peroxydés $[MO_3F_4]^{2-}$ (15). Dans ces formules M désigne le molybdène ou le tungstène.

Au degré d'oxydation V à partir de solutions bleues contenant l'ion $[Mo^{V}OF_5]^{2-}$, PICCINI (13) a précipité par action du fluorure de potassium K_2MoOF_5,H_2O. En faisant réagir des coordinats organiques sur de telles solutions fluorhydriques, nous avons isolé des oxofluorocomplexes moléculaires du molybdène V.

On peut normalement s'attendre à ce que le changement du degré d'oxydation de l'ion métallique et la substitution d'un halogène par un autre dans des "oxo-espèces" hexacoordinées provoque une certaine perturbation dans l'entourage immédiat de l'ion métallique et de ce fait dans ses liaisons. Nous essaierons de mettre ce fait en évidence par spectroscopie infrarouge.

I. DESCRIPTION DES COMPLEXES

Le diméthylsulfoxyde (DMSO) a été complexé sur le molybdène et le tungstène au degré d'oxydation VI, ce qui a permis de synthétiser des produits blancs de formule $Mo^{VI}O_2F_2,2DMSO$ et $W^{VI}O_2F_2,2DMSO$. L'oxyde de triphénylphosphine (Ph_3PO) intervient dans le composé jaune $Mo^{VI}O_2F_2,2Ph_3PO$.

L'o-phénanthroline (o-phen) et la 2-2'bipyridyle (bipy) deviennent des coordinats du molybdène aux degrés d'oxydation V et VI dans des complexes monomères pour la première molécule. On isole ainsi $Mo^{VI}O_2F_2$,o-phen, blanc et $Mo^{V}OF_3$,o-phen, vert olive. Avec la 2-2'bipyridyle, les complexes sont monomère et blanc : $Mo^{VI}O_2F_2$,bipy ou dimère et pourpre : $Mo_2^{V}O_3F_4(bipy)_2$.

La liste des composés décrits dans ce chapitre est la suivante :

-le dioxodifluoro-bis(diméthylsulfoxyde)molybdène VI : $MoO_2F_2,2DMSO$
-le dioxodifluoro-bis(diméthylsulfoxyde)tungstène VI : $WO_2F_2,2DMSO$
-le dioxodifluoro-bis(oxyde de triphénylphosphine)molybdène VI : $MoO_2F_2,2Ph_3PO$
-le dioxodifluoro(2-2'bipyridyle)molybdène VI : MoO_2F_2,bipy
-le dioxodifluoro(o-phénanthroline)molybdène VI : MoO_2F_2,o-phen
-l'oxotrifluoro(o-phénanthroline)molybdène V : $MoOF_3$,o-phen
-le μ-oxo-bis(oxodifluoro-2-2'bipyridyle molybdène V) : $Mo_2O_3F_4(bipy)_2$

Les deux complexes avec le diméthylsulfoxyde sont assez sensibles à la lumière et bleuissent alors en surface. Aucune altération de cette sorte n'a été observée avec les autres produits lorsqu'ils sont bien secs.

II. RESULTATS ET DISCUSSION

1. *MESURES CONDUCTIMETRIQUES*

Les oxofluorocomplexes isolés ne sont que légèrement solubles dans l'eau et les solvants organiques courants tels que l'acétonitrile, le nitrométhane, le nitrobenzène et le dioxanne par exemple. La faible solubilité des deux composés au degré d'oxydation V semble d'ailleurs s'accompagner presqu'immédiatement d'une décomposition. Aussi dans le tableau I, on a consigné les valeurs de la conductivité molaire équivalente Λ dans le nitrobenzène pour les seuls dioxodifluorocomplexes.

TABLEAU I

Mesures conductimétriques des dioxodifluorocomplexes

Composés	Λ en $\Omega^{-1}mole^{-1}cm^2$ dans $C_6H_5NO_2$	Concentration x 10^{-3}M
MoO_2F_2,2DMSO	1,1	0,625
WO_2F_2,2DMSO	0,48	-
MoO_2F_2,2Ph_3PO	1,53	-
MoO_2F_2,bipy	0,2	-
MoO_2F_2,o-phen	0,12	-
MoO_2Cl_2,2DMF	3,8	1
$(DMFH)_2MoOCl_5$	31	1

Les faibles valeurs obtenues pour Λ indiquent que les solides ne se comportent pas comme des électrolytes dans le nitrobenzène anhydre. A titre comparatif, on a mesuré la conductivité du composé $(DMFH)_2MoOCl_5$ qui contient les ions $2(DMFH)^+$ et $MoOCl_5^{2-}$. Les résultats font suggérer que les molécules 2-2'bipyridyle et o-phénanthroline sont directement liées au métal par leurs atomes d'azote, tandis que les autres bases le sont par l'intermédiaire des atomes d'oxygène-donneur.

2. MESURES MAGNETIQUES

Les mesures magnétiques effectuées à température ambiante montrent que les deux dioxodifluorocomplexes avec le coordinat DMSO sont diamagnétiques, et que les trois autres composés au degré d'oxydation VI ne présentent qu'un léger paramagnétisme (0,2 à 0,3 magnéton de Bohr) indépendant de la température. Cette absence de magnétisme confirme bien le degré d'oxydation supérieur du métal.

L'étude au microscope de l'oxotrifluoro(o-phénanthroline)molybdène V révèle parmi ce produit de couleur vert-olive la présence de petites quantités de cristaux blancs de MoO_2F_2o-phen. Malgré toutes les précautions prises,le complexe au degré d'oxydation V n'a jamais été isolé à l'état absolument pur. L'étude magnétique, alliée à l'analyse centésimale, confirme d'ailleurs ce fait. Les valeurs du moment magnétique qui varient entre 1,53 M.B. et 1,45 M.B. selon les préparations, sont toujours légèrement inférieures à celle attendue (1,73 M.B.) pour la configuration électronique externe $4d^1$ du molybdène au degré d'oxydation V. Si on remarque que les complexes $MoOF_3$(o-phen) et MoO_2F_2(o-phen) ont sensiblement la même masse molaire (346,16 et 349,16), seul le pourcentage théorique en fluor varie (10,98% et 16,32% respectivement). Les résultats d'analyse obtenus dans notre cas révèlent des pourcentages intermédiaires pour la contribution du fluor. Les valeurs du moment magnétique varient dans le même sens (% F : 15,5% : 1,53 M.B. ; % F : 14,7% : 1,45 M.B.).

Quant à l'oxofluorocomplexe de la 2-2'bipyridyle au degré d'oxydation V, la valeur du moment magnétique, égale à 0,4 M.B. implique la présence d'une molécule au moins dimère. Les résultats de l'analyse centésimale, consignés dans la partie expérimentale, semblent confirmer la forme binucléaire $Mo_2O_3F_4(bipy)_2$.

3. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

3.1. Cas des complexes avec des coordinats monodentates

Si on considère sur le spectre infrarouge du complexe jaune MoO_2F_2,$2Ph_3PO$ la position de la bande de vibration $\nu(P\rightarrow O)$, on peut penser que le coordinat est lié au molybdène par l'intermédiaire de son atome d'oxygène. Comme dans le cas des oxodiperoxocomplexes, cette bande subit en effet un déplacement vers les basses fréquences. Elle est pointée ici à 1140 cm^{-1} au lieu de 1188 cm^{-1} pour le coordinat libre dans les mêmes conditions d'enregistrement. En plus de ce pic intense à 1140 cm^{-1}, il apparaît une bande de faible intensité à 1160 cm^{-1} et un épaulement à 1155 cm^{-1}. Un tel dédoublement a déjà été observé dans d'autres molécules contenant l'oxyde de triphénylphosphine comme coordinat. Cet effet provient probablement aussi d'un couplage des deux vibrations $\nu(P\rightarrow O)$ à travers le métal qui tendrait à produire un mode de vibration symétrique et un mode de vibration asymétrique séparés, ou du fait que dans le cristal, les deux coordinats ne sont pas équivalents.

Pour l'interprétation des spectres infrarouges de MoO_2F_2,2DMSO et WO_2F_2,2DMSO, enregistrés en suspension dans le nujol ou en dispersion dans le bromure de potassium, nous nous référerons en partie aux conclusions de COTTON et coll. (16) sur les chlorures des métaux de la première série de transition, KAUFMANN et LEROY (17) sur les dioxodichloro-tris(diméthyl-sulfoxyde)uranium VI, FOREL et TRANQUILLE sur le spectre du diméthylsulfoxyde (18). Comme tous ces composés, à l'exception, par exemple, des chlorures de platine et de palladium, MoO_2F_2,2DMSO et WO_2F_2,2DMSO, présentent un abaissement de la fréquence de vibration $\nu(S\rightarrow O)$, évalué ici à 50 cm^{-1} environ (tableau II). Le phénomène inverse se produit pour les bandes d'indexation $\nu_{as}(C-S)$ et $\nu_s(C-S)$ qui elles, sont fortement déplacées vers les hautes fréquences. On les pointe en effet à 740 cm^{-1} au lieu de 697 cm^{-1} pour la vibration asymétrique et à 720 cm^{-1} au lieu de 665 cm^{-1} pour la vibration symétrique.

L'analogie révélée sur les spectres infrarouges entre les deux produits avec le DMSO se retrouve sur leurs diagrammes de rayons X. Il est donc possible qu'ils aient la même structure.

3.2. *Cas des complexes avec des coordinats bidentates*

En ce qui concerne les bandes de vibration des molécules organiques, les spectres infrarouges des complexes MoO_2Cl_2,bipy, MoO_2F_2,bipy et $Mo_2O_3F_4(bipy)_2$ sont comparables. Comme on l'a indiqué dans le tableau III, le même rapprochement peut être fait pour les trois composés MoO_2Cl_2,o-phen, MoO_2F_2,o-phen et $MoOF_3$,o-phen.

3.3. *Bandes d'absorption des liaisons M-O_t et M-F*

Dans tous les complexes isolés, les bandes dues aux vibrations métal-oxygène terminal sont pointées dans la région 1000-900 cm^{-1}. Comme on l'a indiqué dans les tableaux II et III, on observe généralement deux pics de forte intensité dans le cas des dioxocomplexes, sauf pour MoO_2F_2,o-phen et MoO_2Cl_2,o-phen pour lesquels un troisième d'intensité plus faible apparaît.

La position des bandes de vibration des liaisons molybdène-oxygène terminal $\nu(Mo\text{-}O_t)$ inférieure à 950 cm^{-1} dans des dioxodichlorocomplexes, comparable à celle relevée pour le groupement "trans-dioxo" ReO_2^+ (19) a fait suggérer à LARSON et MOORE (4) que les deux atomes d'oxygène sont en position "trans" par rapport au molybdène ou au tungstène. Cependant, on peut plutôt penser que l'existence de deux bandes intenses et bien séparées est caractéristique d'un groupement "cis-dioxo" comme l'a démontré FLORIAN (20) en établissant la structure moléculaire des dioxodichloro-bis(diméthylsulfoxyde) molybdène VI (MoO_2Cl_2,2DMSO) et dioxodichloro-bis(diméthylformamide)molybdène VI (MoO_2Cl_2,2DMF). Dans ces deux molécules les deux atomes de chlore sont en position "trans" par rapport au métal.

De plus GRIFFITH (1) suggère que la formation des systèmes "cis-dioxo" plutôt que trans-dioxo" est favorisée par la présence de coordinats plus électronégatifs, tels que le fluor, le groupement peroxyde et l'oxalate. Une configuration électronique d^o semblerait agir dans le même sens (21).

A ce sujet, lors de l'étude de MoO_2F_2,$2H_2O$, KHARITONOV et coll. (11) concluent également à partir de la position et du nombre des bandes de vibration $\nu(Mo\text{-}O_t)$ à l'existence d'un groupement non linéaire MoO_2^{2+}.

TABLEAU II

Position en cm^{-1} des principales bandes d'absorption sur les différents dioxodifluorocomplexes avec des coordinats monodentates.

Composé	$\nu(M\text{-}O_t)$ (M=Mo ou W)	$\nu(M\text{-}F)$	$\nu(A\text{-}O)$ (A=P ou S)	Déplacement $\Delta\nu(A\text{-}O)$ cm^{-1}
$MoO_2F_2,2H_2O$	977 932	595 555		
$MoO_2F_2,2DMSO$	928 TF 913 TF	585 F 554 m	1002 F 992 m (1050)F (c)	- 48 - 58
$WO_2F_2,2DMSO$	925 TF 910 TF	595 F 572 F	1007 F 996 m	- 43 - 54
$MoO_2F_2,2Ph_3PO$	950 m 915 F	590 m 574 f	1140TF 1168 tf (1188 F) (c)	- 48 - 20

ν : vibration de valence - TF : très fort - F : fort - m : moyen - f : faible - tf: très faible.

(c) position de la bande dans le coordinat libre.

TABLEAU III

Principales bandes d'absorption sur les spectres infrarouges d'oxohalogénocomplexes du molybdène avec des coordinats bidentates.

Composé	$\nu(Mo-O_t)$	$\nu(Mo-X)$ (X= F ou Cl)	$\gamma(C-H)$ (a)	$\gamma(C-H)$ (b)	$\nu(C=C)$	$\nu(C=N)$
o-phen,H_2O			737 TF	852 TF	1422 TF 1503 F	1615 m
MoO_2Cl_2,o-phen	943 TF (945) 915 m 905 TF (898)	350 m	738 m 728 TF	872 m 852 F	1430 TF 1522 F	1626 m
MoO_2F_2,o-phen	945 TF (946) 925 TF (930) 903 F	600 TF 567 m	733 TF 726 TF	868 F 848 TF	1425 TF 1517 TF	1622 m
$MoOF_3$,o-phen	980 TF	602 TF 583 TF 537 m	739 m 722 TF	873 F 854 TF	1427 TF 1520 F	1625 f

ν : vibration de valence - γ: déformation hors du plan - (a) : hétérocycle - (b) : noyau central -

TF : très fort - F : fort - m : moyen - f : faible - tf : très faible -

( ) données Raman.

TABLEAU III'

Principales bandes d'absorption sur les spectres infrarouges d'oxohalogénocomplexes du molybdène avec des coordinats bidentates.

Composé	$\nu(Mo\text{-}O_t)$	$\nu(Mo\text{-}X)$ (X= F ou Cl)	$\gamma(C\text{-}H)$ (a)	$\gamma(C\text{-}H)$ (b)	$\nu(C{=}C)$	$\nu(C{=}N)$
2-2'bipy			755 TF		1452 TF 1458 TF	1578 TF
MoO_2Cl_2,bipy	935 TF (932) 905 TF (908)	352 F	775 TF 734 m		1443 TF 1476 F	1600 TF 1608 F
MoO_2F_2,bipy	947 TF (948) 918 TF (921)	595 TF 570 m	770 TF 736 F		1444 TF 1475 F	1598 TF 1608 F
$Mo_2O_3F_4(bipy)_2$	962 F 950 F	567 F 545 F 524 m 505 F	770 F 764 ep. 728 m		1443 F 1474 m	1600 F 1605 ep.

ν : vibration de valence - γ : déformation hors du plan - (a) : hétérocycle - (b) : noyau central -

TF : très fort - F : fort - m : moyen - f : faible - tf : très faible - ep. : épaulement -

( ) données Raman.

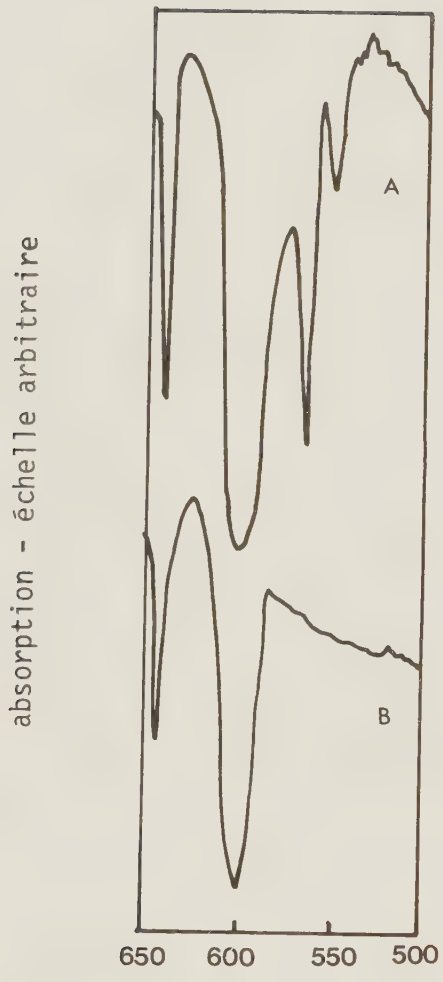
Dans les dioxodifluorocomplexes aussi, on observe en général aux environs de 600 cm^{-1}, deux pics d'absorption lorsque les spectres sont enregistrés en dispersion dans le bromure de potassium. Ils sont probablement attribuables à la vibration ν(M-F). Avec le composé MoO_2F_2,o-phen, en solution saturée dans l'acétonitrile, seule apparaît la bande intense proche de 600 cm^{-1} (figure 1). On peut alors penser que l'apparition à l'état solide, du pic "satellite" d'intensité plus faible et d'aspect plus "effilé" est due, soit à des positions différentes des deux atomes de fluor, soit au cristal lui-même.

L'étude en solution de RMN du fluor, effectuée par BUSLAEV et PETROSYANTS (9), sur des dioxodifluorocomplexes analogues semble confirmer l'hypothèse que nous avançons à partir du spectre infrarouge dans l'acétonitrile. En solution, les deux halogènes seraient en position "trans".

Nous n'avons pas pu obtenir les mêmes renseignements sur les vibrations $\nu(Mo-O_t)$, puisque l'acétonitrile, solvant le plus convenable, absorbe dans cette région. Cependant les deux bandes $\nu(Mo-O_t)$ nettement séparées, seraient en faveur de cette forme "cis" à l'état solide, comme dans le composé $K_2[MoO_2F_4],H_2O$ (22). La symétrie locale C_{2v} pour le groupement MO_2^{2+} doit laisser apparaître trois vibrations actives en infrarouge et Raman. La première de type A_1 attribuable au mouvement $\nu_s(M-O_t)$ donne naissance en général à une absorption intense sur les deux sortes de spectes. Une seconde correspond au mouvement $\nu_{as}(M-O_t)$; elle est du type B_2 et se traduit en spectroscopie Raman par une bande moins intense que la précédente (23). Une troisième vibration, également du type A_1, provient d'un mouvement de déformation $\delta(MO_2)$. L'absorption faible qui lui correspond se situe aux environs de 350 cm^{-1}. Nous ne l'avons pas pointé à cause du recouvrement ou de l'interférence possible des bandes dues au coordinat organique.

Au groupement "trans-dioxo" MO_2^{2+} correspond également trois types de vibrations ($A_{1g} + A_{2u} + E_u$) parmi lesquels seul A_{1g} est actif en Raman, tandis que les deux autres le sont uniquement en infrarouge. Dans ce cas une seule bande d'absorption $\nu(M-O_t)$ devrait apparaître sur chacun des spectres.

Il semble donc possible à partir des figures 2 et 3 de proposer des groupements "cis-dioxo" au degré d'oxydation VI du molybdène et d'indexer la bande de plus haute fréquence comme étant $\nu_s(M-O_t)$, la seconde plus faible est alors due à la vibration $\nu_{as}(M-O_t)$.

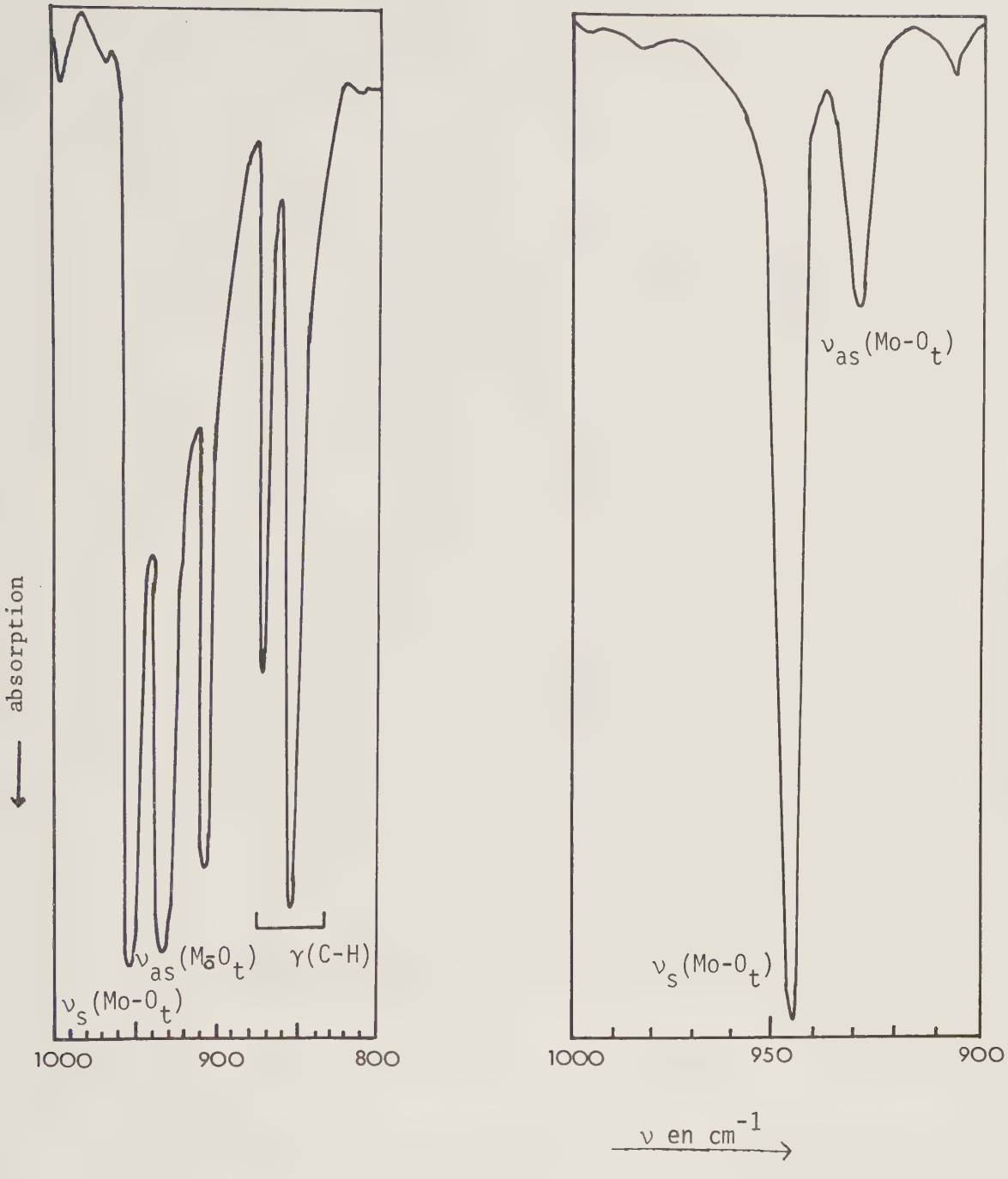


Spectre infrarouge de MoO_2F_2,o-phen

A : en dispersion dans le bromure de potassium

B : en solution saturée dans l'acétonitrile.

Figure 1

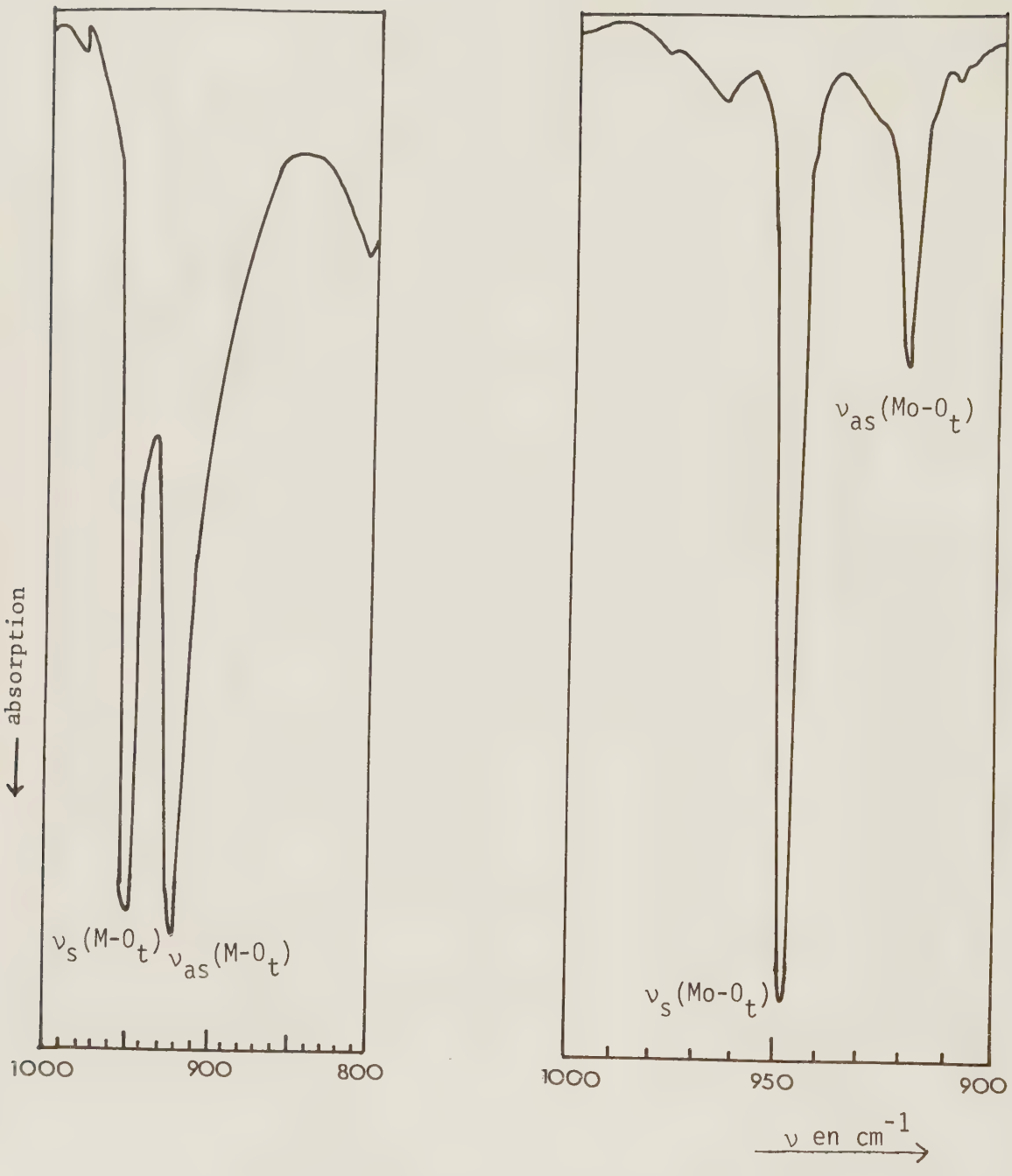


Spectre infrarouge

Spectre Raman

Bandes de vibrations $\nu(Mo-O_t)$ de MoO_2F_2,o-phen

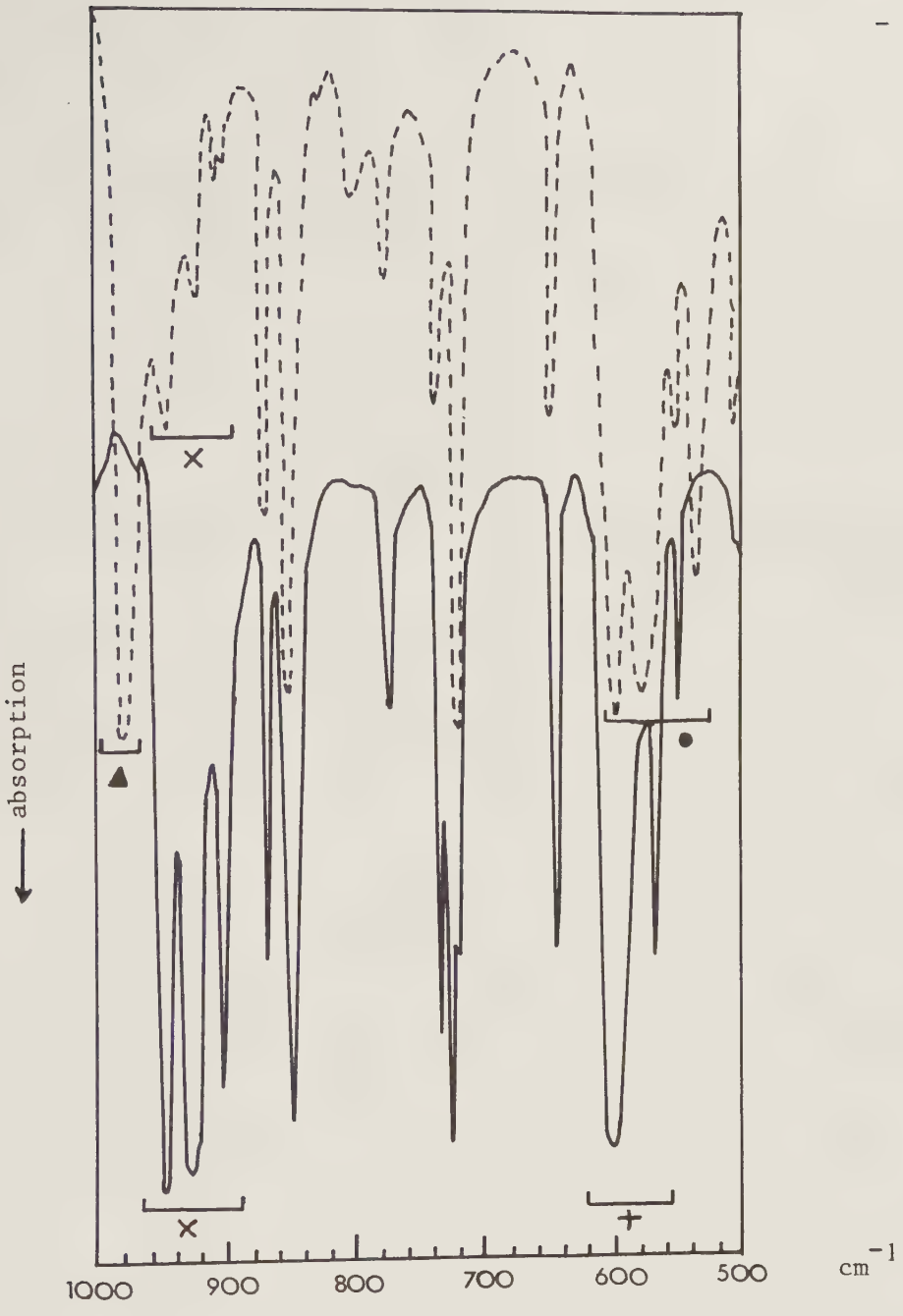
Figure 2



Spectre infrarouge Spectre Raman

Bandes de vibrations ν(Mo-O_t) de MoO_2F_2,bipy

Figure 3



Absorption infrarouge de MoO_2F_2(o-phen) et $MoOF_3$(o-phen) entre 1000 et 500 cm^{-1}

- - - - - : $MoOF_3$(o-phen) ——— : MoO_2F_2(o-phen)

▲ : $\nu(Mo^{V}-O_t)$ × : $\nu(Mo^{VI}-O_t)$ ● : $\nu(Mo^{V}-F)$ + : $\nu(Mo^{VI}-F)$

Figure 4

A titre comparatif, on a tracé sur le même graphique (figure 4) les spectres infrarouges de l'oxotrifluoro(o-phénanthroline)molybdène V et du dioxodifluoro(o-phénanthroline)molybdène VI dans la région 1000-500 cm^{-1}. Au degré d'oxydation V la vibration de valence $\nu(Mo-O_t)$ se traduit par un seul pic intense à 980 cm^{-1}. Les trois bandes de cette région, caractéristiques du degré d'oxydation VI, apparaissent, mais seulement de manière très faible, (945,925 et 903 cm^{-1}) et ne gênent pas l'interprétation. Ceci explique d'ailleurs les légers décalages observés par rapport à la théorie dans les mesures magnétiques et les analyses du fluor. Les bandes de vibrations $\nu(Mo-F)$ sont pointées à 602, 583 et 537 cm^{-1}.

Dans le cas du complexe dimère avec la 2-2'bipyridyle $Mo_2O_3F_4(bipy)_2$, les bandes de vibration $\nu(Mo-O_t)$ se situent à 962 et 950 cm^{-1}. Celle pointée à 791 cm^{-1} est peut être attribuable au pont Mo-O-Mo, tandis que dans la région de 500 cm^{-1}, la vibration de valence $\nu(Mo-F)$ se traduit par quatre pics à 505, 524, 545 et 567 cm^{-1}.

4. SPECTRES DANS LES REGIONS DE L'ULTRAVIOLET ET DU VISIBLE

Comme il était prévisible, les spectres des dioxodifluorocomplexes, enregistrés avec des solutions d'acétonitrile ne présentent aucune absorption dans le domaine du visible. Dans les régions de l'ultraviolet, sur la plupart des diagrammes, les bandes des coordinats se retrouvent mais plus ou moins déplacées vers les basses fréquences comme on l'a résumé dans le tableau IV.

MoO_2F_2,2DMSO et WO_2F_2,2DMSO ne possèdent pas de bandes d'absorption propres au coordinat. On peut alors penser que celles pointées sur les spectres peuvent être attribuées aux groupements MoO_2F_2 et WO_2F_2 du complexe monomère octaédrique, alors que les dioxydifluorures de molybdène VI, MoO_2F_2 et de tungstène VI, WO_2F_2 possèdent une structure polymère. Dans le cas de composés oxochlorés avec un rapport Mo : Cl égal à 1:2, NEUMANN et COOK (24) observent deux bandes sur les spectres dans le domaine de l'ultraviolet. Ce phénomène est à nouveau noté pour le groupement WO_2Cl_2 (3). Cependant sur le spectre de MoO_2F_2,2DMSO, on pointe trois bandes assez mal résolues.

Les déplacements des transitions propres au coordinat sont plus importantes dans le cas du complexe avec la 2-2'bipyridyle. Ce comportement a déjà été signalé auparavant par BRIDSON (3), FAVANI et PAGLIA (25).

Vu l'insolubilité des deux composés du molybdène V, seuls les spectres par réflectance ont pu être enregistrés dans les domaines du visible et de l'ultraviolet.

TABLEAU IV

Spectres ultraviolets des complexes MoO_2F_2,2L et MO_2F_2(AA) en solution dans l'acétonitrile.

Composé	Position des bandes en cm^{-1}	log ε	Absorption des coordinats dans les mêmes conditions
MoO_2F_2,2DMSO	39 300	3,42	
	40 300	3,43	
	45 100	3,68	
WO_2F_2,2DMSO	39 300	3,81	
	40 200	3,83	
MoO_2F_2,2Ph_3PO	36 700	3,72	36 800
	37 700	3,81	37 750
	38 600	3,78	38 500
	39 300	3,74	
	44 500	4,47	44 600
MoO_2F_2,o-phen	36 700	4,47	37 800
	44 300	4,47	43 500
MoO_2F_2,bipy	31 100	3,86	35 700
	36 100	3,88	41 150
	39 400	3,97	42 400
	44 800	4,14	

TABLEAU V

Spectres électroniques des complexes du molybdène V

Composé	Position des bandes en cm^{-1}	Intensité	Transition possible
$Mo_2O_3F_4(bipy)_2$	14000	moyenne	$^2B_2 \rightarrow {}^2E$
	19600	forte	transfert de charge bipy → Mo
	24700	forte	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
$Mo_2O_3Cl_4(bipy)_2$	13900	moyenne	$^2B_2 \rightarrow {}^2E$
	20200	forte	transfert de charge bipy → Mo
	24400	forte	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$
$MoOF_3$, o-phen	14300	moyenne	$^2B_2 \rightarrow {}^2E$
	19000 (?)	moyenne	$^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ (?)
	22000	forte	transfert de charge o-phen → Mo

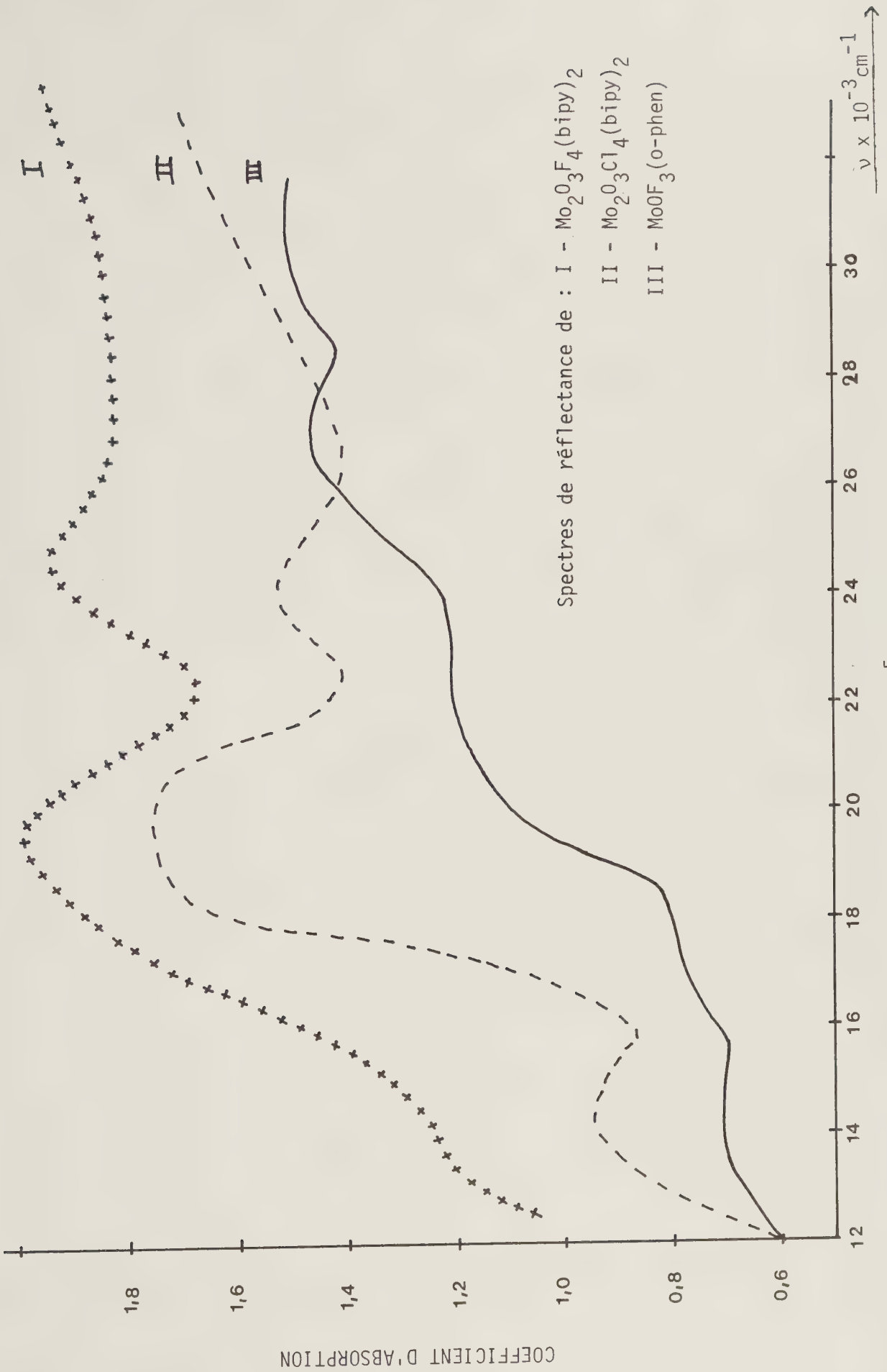
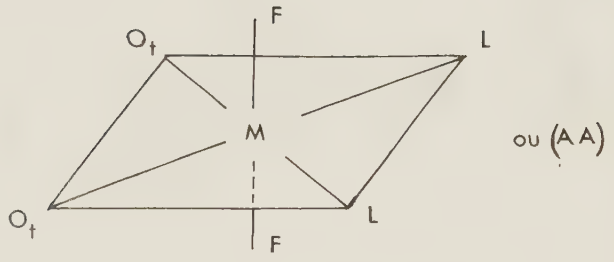
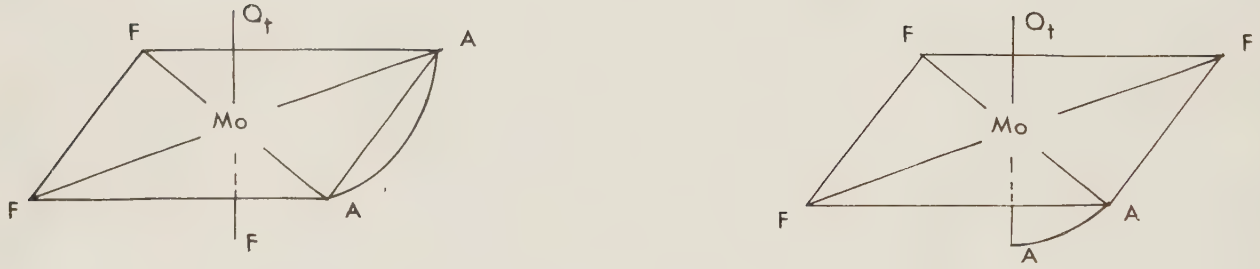

I
II
III
Spectres de réflectance de : I - $Mo_2O_3F_4(bipy)_2$
II - $Mo_2O_3Cl_4(bipy)_2$
III - $MoOF_3(o\text{-phen})$
COEFFICIENT D'ABSORPTION
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
$\nu \times 10^{-3} cm^{-1}$

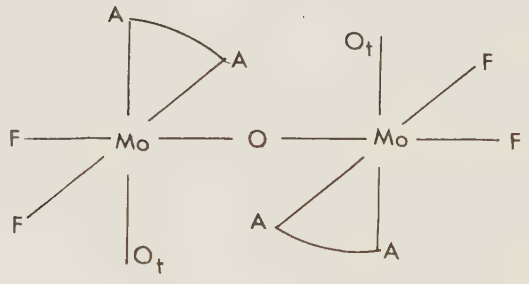
Figure 5



$MO_2F_2, 2L$ ou $MO_2F_2, (AA)$



$MoOF_3, (AA)$



$Mo_2O_3F_4(bipy)_2$

Figure 6: Stéréochimies proposées pour les différents oxofluorocomplexes.

Des bandes d'absorption apparaissent dans la région de 14000 cm^{-1} ; elles sont attribuables à des transitions d-d du type $^2B_2 \rightarrow {}^2E$ et confirment le degré d'oxydation V du molybdène.

On peut noter une très grande analogie entre les spectres de $Mo_2O_3F_4(bipy)_2$ et $Mo_2O_3Cl_4(bipy)_2$ (26), quant à la position des bandes et leur intensité (figure 5). Si dans le cas du complexe dimère, l'indexation des pics dans ces régions semble aisée, compte-tenu des travaux de MITCHELL par exemple (26), le spectre de $MoOF_3$,o-phen est par contre moins bien résolu. Dans le tableau V sont consignés les résultats obtenus dans ce domaine spectral. Comme dans le cas des oxochlorocomplexes équivalents, les molécules dimères possèdent un coefficient de transmission plus élevé.

Le molybdène, qu'il soit au degré d'oxydation V ou VI, est donc sans doute au centre d'un octaèdre formé par les atomes de fluor, d'oxygène et les atomes donneurs des coordinats organiques. Dans le cas du composé formulé $Mo_2O_3F_4(bipy)_2$ un atome d'oxygène sert de pont entre deux ions métalliques. Les diverses stéréochimies proposées sont représentées sur la figure 6.

" E S C A "

Il est possible à partir de quelques méthodes spectroscopiques de différencier les degrés d'oxydation V et VI du molybdène. Comme on l'a vu, dans le domaine du visible au degré d'oxydation V des transitions électroniques d-d sont responsables d'absorption proches de 14000 à 15000 cm^{-1}. La variation du moment magnétique de tels composés monomères est aussi spectaculaire. La présence d'un électron célibataire confère au molybdène un moment voisin de 1,73 M.B., tandis qu'on mesure au maximum un léger paramagnétisme pour une configuration électronique $4d^o$.

Nous avons voulu à l'aide de la méthode " E S C A " mettre en évidence des possibles différences entre l'énergie d'ionisation du molybdène V et du molybdène VI. Pour ce faire, nous avons jugé préférable d'étudier deux composés de formule très voisine, à savoir $Cs_2Mo^{VI}O_2Cl_4$ et $Cs_2Mo^{V}OCl_5$. Ils cristallisent dans le système cubique à faces centrées et leurs mailles sont proches : le paramètre a est respectivement 10,11 Å et 10,22 Å. Le molybdène est au centre d'un octaèdre formé par des atomes d'oxygène et de chlore. On peut penser que l'effet "Madelung" est sensiblement

équivalent dans les deux réseaux et que seule la nature de l'anion lui-même est à considérer.

Dans le tableau ci-dessous on a indiqué les énergies d'ionisation en eV des divers éléments. Elles ont été corrigées et ramenées à 284 eV pour le niveau 1s du carbone.

	C	O 1s	Cl $2p_{3/2}$	Cs $3d_{5/2}$	Cs $3d_{3/2}$	Mo $3d_{5/2}$	Mo $3d_{3/2}$	Mo $3p_{3/2}$	Mo $3p_{1/2}$
$Cs_2Mo^{VI}O_2Cl_4$	287,2	530	197,7	722,9	737	232	235,1	397,8	415,3
$Cs_2Mo^{V}OCl_5$	287,1	531,1	197	723,3	737,2	231,7	234,8	397,5	415

Si on considère le molybdène seul, on constate qu'il existe une augmentation systématique de l'énergie de liaison égale à 0,3 eV dans le cas du molybdène VI. Ceci ne peut probablement pas être jugé comme étant assez important pour différencier les deux degrés d'oxydation, bien que d'autres auteurs (33) n'ont évalué qu'à 0,7 eV l'écart entre l'énergie d'ionisation du niveau 1s du Cu métallique et du Cu^{I}. Par contre, si on se réfère à l'europium Eu^{II} et Eu^{III} pour le niveau 3d, la différence s'élève à 9,6 eV. Entre l'iodure I^-(4s) et l'iode au degré d'oxydation V on la trouve égale à 5,3 eV.

Un autre fait devrait permettre de caractériser Mo^{V} d'une part et Mo^{VI} d'autre part. L'existence d'un électron célibataire $4d^1$ au degré V devrait en principe donner lieu à une interaction d'échange avec les couches internes incomplètes et provoquer un dédoublement de chacun des pics d'ionisation. Ce phénomène a nettement été constaté dans une autre série que nous avons étudiée (34). Les complexes de formule générale $[R_4N]_2M^{II}(NCS)_4$: (R = méthyl,éthyl ou n-butyl ; M^{II} : métal de la première série de transition ; X = O,S ou Se) montrent tous, à l'exception du composé du zinc, une structure fine pour les pics $2p^{3/2}$ et $2p^{1/2}$ de l'ion métallique, due au couplage avec les électrons célibataires de la couche 3d. Le zinc possède la configuration électronique externe $3d^{10}$ et ne donne pas lieu à de tels couplages.

Dans Cs_2MoOCl_5 on n'observe pas non plus l'apparition de pics dédoublés, malgré la présence de l'électron célibataire.

Pour le moment donc, en dehors de la faible différence d'énergie de liaison des électrons internes du molybdène on n'a pas pu individualiser les deux degrés d'oxydation de l'ion métallique par la méthode ESCA.

Evolution de la liaison ($M-O_t$)

En 1964, COTTON et WING (27), en négligeant quelques constantes d'interaction faibles dues à la différence entre les vibrations de valence et de déformation, ont proposé une série d'équations séculaires afin de déterminer à partir de la position des pics dûs aux vibrations $\nu(M-O_t)$, la constante de force, et de ce fait, l'ordre des liaisons correspondantes dans diverses "oxo-espèces" de métaux de transition. Ils ont mis en évidence, dans le cas du molybdène, une relation entre l'ordre de la liaison, la constante de force et la longueur de la liaison. Depuis, les structures déterminées par diffraction X ont vérifié ces corrélations (28).

Nous avons entrepris d'appliquer ces équations à différentes séries d'oxohalogénocomplexes moléculaires du molybdène et du tungstène aux degrés d'oxydation V et VI, afin de mettre en évidence une éventuelle contribution du coordinat "halogéno" et du degré d'oxydation de l'ion métallique de coordination lui-même sur la liaison ($M-O_t$). A cet effet nous ne considérerons que les complexes moléculaires MOX_3,(AA) et MO_2X_2,(AA), dans lesquels M est le molybdène ou le tunsgtène, (AA) l'o-phénanthroline ou la 2-2'bipyridyle définies comme coordinats accepteurs π. X désigne l'halogène (F,Cl,Br).

Il est cependant évident que les équations de COTTON et WING ne peuvent être appliquées que sous quelques réserves. Tout d'abord, les complexes moléculaires envisagés sont pratiquement insolubles, ou du moins sans décomposition. C'est pourquoi, les spectres infrarouges ont été enregistrés en phase solide, dans laquelle existe un certain "champ statique" donnant lieu à quelques déformations. De ce fait, dans le cas de dioxodihalogénocomplexes, si on peut considérer que le groupement MO_2^{2+} possède la symétrie C_{2v}, par contre l'angle entre les deux liaisons ($M-O_t$) est encore à déterminer. On a cependant vérifié que la valeur de cet angle joue un très faible rôle sur celle de la constante de force de liaison k ; seule la valeur de k_i, constante d'interaction est affectée. On peut alors admettre en première approximation que l'angle ϕ est égal à 102°, valeur trouvée lors de la

détermination des structures moléculaires du dioxodichloro-bis(diméthyl-formamide)molybdène VI (102°,2) (20a) et du dioxodichloro-bis(diméthyl-sulfoxyde)molybdène VI (102°,4) (20b). De plus on ne tient pas compte non plus des autres liaisons dans la molécule.

Pour la détermination des constantes de force on a utilisé les équations suivantes pour le groupement MO_2^{2+} :

$$\lambda = \left[\mu_o + \mu_m (1+\cos\phi)\right](k+k_i)$$ relative à la vibration $\nu_s(M-O_t)$

et

$$\lambda = \left[\mu_o + \mu_m (1-\cos\phi)\right](k-k_i)$$ relative à la vibration $\nu_{as}(M-O_t)$

Au degré d'oxydation V, pour lequel existe le groupement MO^{3+}, de symétrie $C_{\infty v}$, une seule équation intervient :

$$\lambda = (\mu_o + \mu_m)\, k$$

Dans ces trois équations, μ_m et μ_o sont respectivement les inverses des masses de l'atome métallique et de l'atome d'oxygène, exprimées en unités de masse atomique.

La relation entre λ et ν (en cm^{-1}) s'écrit :

$$\lambda = (5{,}889 \times 10^{-7})\, \nu^2$$

On obtient alors k et k_i en mdynes/Å.

Les données infrarouges des divers oxohalogénocomplexes moléculaires du molybdène et du tungstène aux degrés d'oxydation V et VI, et les valeurs approximatives des constantes de force ainsi calculées, se trouvent résumées dans le tableau VI. Sur la figure 7 sont portées les valeurs ainsi déterminées, en fonction du numéro atomique de l'halogène correspondant. A la vue de ce graphique, un certain nombre de remarques générales s'impose. Tout d'abord, les séries équivalentes avec la 2-2'bipyridyle et l'o-phénanthroline sont proches les unes des autres. La 2-2'bipyridyle donnant systématiquement une valeur de k plus faible, sauf pour $WO_2Cl_2(AA)$.

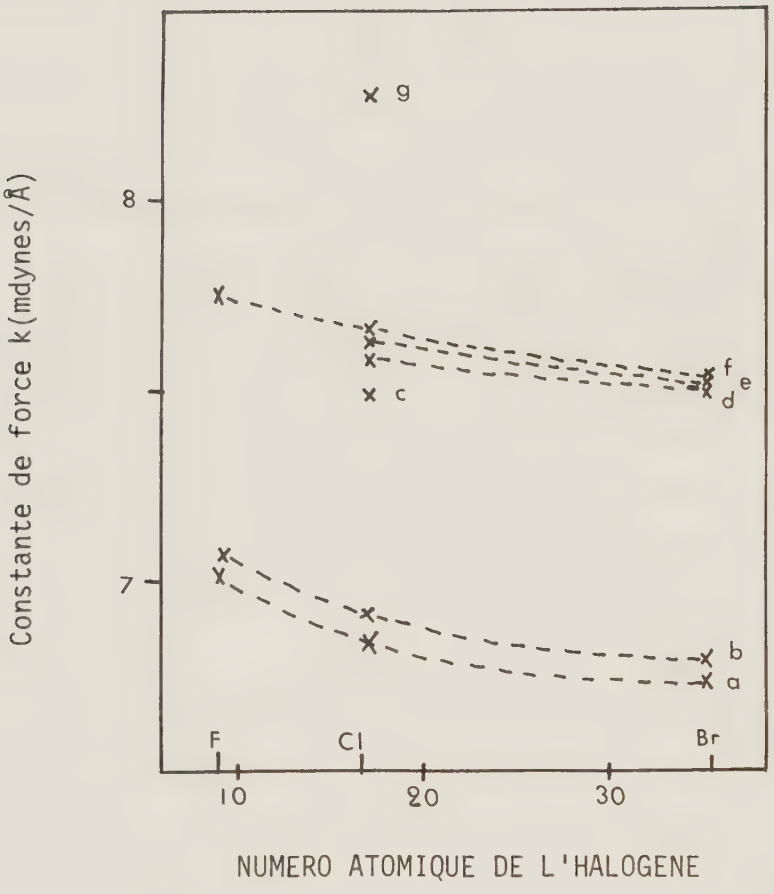
Pour deux complexes équivalents, celui du tungstène présente une valeur de la constante de force supérieure d'environ 0,7 mdyne/Å à celui du molybdène au même degré d'oxydation. Cette même différence se retrouve entre les deux degrés d'oxydation successifs pour un même métal, et est due alors principalement au nombre d'atomes d'oxygène directement liés à l'ion

TABLEAU VI

Données spectrales et constantes de force des oxohalogénocomplexes

Complexes	Position des bandes sur les spectres infrarouges en cm^{-1}		Ref.	Constante de force k en mdynes/Å	Constante d'interaction k_i des dioxo-complexes en mdynes/Å
	$\nu_s(M\text{-}O_t)$	$\nu_{as}(M\text{-}O_t)$			
MoO_2F_2,o-phen	945	925	*	7,07	0,37
MoO_2Cl_2,o-phen	943	905	*	6,91	0,49
MoO_2Br_2,o-phen	933	900	(6)	6,80	0,45
$MoOF_3$,o-phen	980		*	7,75	
$MoOCl_3$,o-phen	975		(29)	7,67	
$MoOBr_3$,o-phen	967		(30)	7,54	
MoO_2F_2,bipy	947	918	*	7,02	0,45
MoO_2Cl_2,bipy	935	905	*	6,85	0,43
MoO_2Br_2,bipy	930	902	(6)	6,74	0,46
$MoOCl_3$,bipy	973		(7)	7,64	
$MoOBr_3$,bipy	966		(7)	7,53	
WO_2Cl_2,o-phen	943	915	(3)	7,49	0,35
WO_2Cl_2,bipy	955	916	(3)	7,59	0,44
WO_2Br_2,bipy	954	907	(7)	7,51	0,50
$WOCl_3$,bipy	978		(7)	8,28	

Les complexe marqués * ont été synthétisés dans ce travail.
Pour les autres composés, les références donnant la position des bandes de vibration $\nu(M\text{-}O_t)$ sont indiquées.



Constante de force k(mdynes/Å) de la liaison ($M\text{-}O_t$)
en fonction du numéro atomique de l'halogène

a : MoO_2X_2(bipy)

b : MoO_2X_2(o-phen)

c : WO_2Cl_2(o-phen)

d : WO_2X_2(bipy)

e : $MoOX_3$(bipy)

f : $MoOX_3$(o-phen)

g : $WOCl_3$(bipy)

Figure 7

métallique. La liaison métal-oxygène peut être considérée comme une liaison multiple. En effet à la liaison σ s'ajoutent des liaisons π en retour par le recouvrement des orbitales vides dπ du métal et celles pleines pπ,de l'oxygène. Au degré d'oxydation V un seul atome est lié, et il intervient dans deux orbitales dπ du métal. Par contre, dans le cas des dioxodihalogénocomplexes, chacun des atomes d'oxygène en position "cis" n'a accès qu'à une seule orbitale dπ, la troisième leur étant commune. On peut donc admettre que l'ordre de la liaison ($M-O_t$) est plus faible dans ce dernier cas ; la valeur de la constante de force doit évoluer dans le même sens, et c'est bien ce que nous observons.

Pour un degré d'oxydation donné d'un même métal, on a fait varier la nature du coordinat "halogéno". La tendance plus ou moins marquée de l'halogène à donner des électrons, joue un rôle sur la densité électronique des orbitales du métal, et en conséquence, sur le transfert pπ → dπ de l'oxygène vers l'ion métallique. On observe qu'au pouvoir donneur π généralement de moins en moins marqué du fluor au brome, correspond une constante de force de la liaison ($M-O_t$) de plus en plus faible dans la même séquence comme l'a également constaté WAGNER (31) pour les groupements phosphoryle.

GALLAIS et coll. (32) vérifient les mêmes phénomènes pour des liaisons "donneur-accepteur" S.O. et P.O par étude de l'effet Faraday d'une série de molécules du type X_3PO, X_2SO et X_2SO_2. L'indice de liaison π se traduit dans ce cas par une valeur plus ou moins grande de la rotation magnétique moléculaire. Ces auteurs mettent en évidence la grande influence du coordinat F sur le caractère multiple de la liaison S.O et P.O, ce que nous traduisons ici par une plus grande valeur de la constante de force ($M-O_t$).

OXOHALOGENOCOMPLEXES

PARTIE EXPERIMENTALE

I. PREPARATION DES COMPLEXES

Les dioxodichlorocomplexes du molybdène VI avec les bases organiques ont été précipités par dissolution d'"acide molybdique" à 90%, $(NH_4)_2O,4MoO_3$, dans environ cinq fois son poids d'acide chlorhydrique concentré, afin d'éviter une hydrolyse éventuelle des produits isolés. On obtient une solution jaune claire à laquelle on ajoute un large excès de coordinat liquide L (diméthylsulfoxyde : DMSO ; diméthylformamide : DMF ; hexaméthylphosphoramide : HMPT). Ce mélange s'accompagne généralement d'un important dégagement de chaleur. Après refroidissement à la température ambiante, les composés de type $MoO_2Cl_2,2L$ précipitent. Ils sont filtrés, lavés à l'alcool et séchés sous vide à l'abri de la lumière. L'absence d'ions NH_4^+ et la présence de molybdène ont été vérifiées.

Les coordinats solides (oxyde de triphénylphosphine, 2-2'bipyridyle et o-phénanthroline) sont dissous dans le minimum d'éthanol absolu. La solution alcoolique ainsi obtenue est versée dans la solution acide. Les complexes de formule $MoO_2Cl_2,2L$ et $MoO_2Cl_2,(AA)$ précipitent presque immédiatement. Ils sont récupérés comme précédemment.

La même méthode de préparation a été adoptée pour l'obtention des dioxodifluorocomplexes correspondants. L'acide molybdique est dissous dans le minimum d'acide fluorhydrique à 40%. On ajoute les coordinats liquides directement à la solution acide ; on les dissout dans de l'éthanol absolu lorsqu'il s'agit de solides. Par évaporation à 50-60°C, les complexes du type $MoO_2F_2,2L$ et $MoO_2F_2,(AA)$ cristallisent. Comme attendu, la présence des ions fluorures ralentit la réduction du molybdène VI en molybdène V, ce qui différencie nos complexes des chlorures correspondants.

Cette méthode est applicable aux dioxodifluorocomplexes de tungstène VI. Dans ce cas l'acide tungstique H_2WO_4 est dissous dans de l'acide fluorhydrique à 40% par agitation prolongée. La solution contenant alors l'espèce WO_2F_2 est filtrée avant l'addition du coordinat afin d'éliminer les quelques particules restant en suspension - seul le diméthylsulfoxyde a conduit à un composé bien défini - l'acide tungstique est pratiquement insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

A. Dioxodichlorocomplexes

Pour chaque composé on prépare une solution de chlorhydrine molybdique (solution A) par dissolution de 2,55g (4.10^{-3}M) d'acide molybdique dans 18 ml d'acide chlorhydrique concentré. En agitant, on obtient une solution jaune claire.

1. *Dioxodichloro-bis(diméthylformamide)molybdène VI* : $MoO_2Cl_2, 2HCON(CH_3)_2$

On ajoute un large excès (environ 10 ml) de DMF à la solution A. Après refroidissement, on obtient un produit blanc qui bleuit à la lumière. F = 166°C.

Analyse pour $MoO_4Cl_2C_6H_{14}N_2$

Calc.% :	C : 20,88	H : 4,09	N : 8,12	Cl : 20,55
Tr.% :	20,95	4,09	7,80	20,13

2. *Dioxodichloro-bis(diméthylsulfoxyde)molybdène VI* : $MoO_2Cl_2, 2(CH_3)_2SO$

La méthode précédente donne un produit blanc. F = 186°C.

Analyse pour $MoO_4Cl_2C_4H_{12}S_2$

Calc.% :	C : 13,53	H : 3,41	S : 18,06	Cl : 19,97
Tr.% :	13,83	3,52	17,94	19,66

3. *Dioxodichloro-bis(hexaméthylphosphoramide)molybdène VI* : $MoO_2Cl_2, 2OP[(CH_3)_2N]_3$

Par le même procédé on obtient un produit jaune. F = 205°C.

Analyse pour $MoO_4Cl_2C_{12}H_{36}N_6P_2$

Calc.% :	C : 25,86	H : 6,51	N : 15,08	P : 11,11	Cl : 12,72
Tr.% :	25,50	6,56	15,10	10,99	12,50

4. *Dioxodichloro-(o-phénanthroline)molybdène VI* : $MoO_2Cl_2,C_{12}H_8N_2$

On dissout 3,2g (16.10^{-3}M) d'o-phénanthroline hydratée ($C_{12}H_8N_2,H_2O$) dans le minimum d'éthanol absolu. On mélange cette solution à la solution A. Un produit blanc cristallin qui devient rose à 255°C précipite immédiatement.
Analyse pour $MoO_2Cl_2C_{12}H_8N_2$

Calc.% :	C : 38,02	H : 2,13	N : 7,39	Cl : 18,71
Tr.% :	37,89	2,30	7,54	18,43

5. *Dioxodichloro-(2-2'bipyridyle)molybdène VI* : $MoO_2Cl_2,C_{10}H_8N_2$

On dissout 2,5g (16.10^{-3}M) de 2-2'bipyridyle ($C_{10}H_8N_2$) dans de l'éthanol absolu. Cette solution est mélangée à la solution A. Le composé blanc obtenu devient bleu à 270°C.

6. *Dioxodichloro-bis(oxyde de triphénylphosphine)molybdène VI* : $MoO_2Cl_2,2OP(C_6H_5)_3$

Le coordinat employé est $(C_6H_5)_3PO,0,5H_2O$ qu'on dissout dans de l'éthanol absolu. Par mélange de la solution alcoolique à la solution A un produit jaune précipite. F = 264°C.
Analyse pour $MoO_4Cl_2C_{36}H_{30}P_2$

Calc.% :	C : 57,24	H : 4,00	P : 8,20
Tr.% :	57,06	3,87	8,21

Avec la diméthylacétamide (DMA) et la tétraméthylurée (TMU) on isole dans les mêmes conditions des complexes de formule MoO_2Cl_2,2DMA et MoO_2Cl_2,2TMU.

B. Dioxodifluorocomplexes

Pour chaque complexe on prépare une solution B par dissolution de 2,55g (4.10^{-3}M) d'acide molybdique dans le minimum d'acide fluorhydrique à 40%. On utilise des récipients en polyéthylène.

1. *Dioxodifluoro-bis(diméthylsulfoxyde)molybdène VI* : $MoO_2F_2,2(CH_3)_2SO$

On ajoute un excès de DMSO à la solution B. L'ensemble est évaporé pendant quelques jours sur bain de sable à 50-60°C. Des aiguilles blanches précipitent ; elles sont isolées par décantation, lavées à l'éthanol et séchées sous vide. F = 172°C.

Analyse pour $MoO_4F_2C_4H_{12}S_2$

Calc.% :	C : 14,91	H : 3,73	S : 19,90	F : 11,79
Tr.% :	14,81	3,73	19,40	13,00

Ce complexe est diamagnétique.

2. *Dioxodifluoro-(o-phénanthroline)molybdène VI* : $MoO_2F_2,C_{12}H_8N_2$

3,2g (16.10^{-3}M) d'o-phénanthroline hydratée ($C_{12}H_8N_2,H_2O$) sont dissous dans le minimum d'éthanol et ajoutés à la solution B. Un précipité blanc se dépose immédiatement : μ = 0,3 M.B.

Analyse pour $MoO_2F_2C_{12}H_8N_2$

Calc.% :	C : 41,64	H : 2,33	N : 8,09	F : 10,98
Tr.% :	41,98	2,43	8,11	10,96

3. *Dioxodifluoro-(2-2'bipyridyle)molybdène VI* : $MoO_2F_2,C_{10}H_8N_2$

Par addition d'une solution alcoolique contenant 2,5g (16.10^{-3}M) de 2-2'bipyridyle ($C_{10}H_8N_2$) à la solution B, on obtient un précipité blanc qui se décompose à 195°C. μ = 0,3 M.B.

Analyse pour $MoO_2F_2C_{10}H_8N_2$

Calc.% :	C : 37,28	H : 2,50	N : 8,70	F : 11,80
Tr.% :	36,83	2,66	8,87	12,17

4. *Dioxodifluoro-bis(oxyde de triphénylphosphine)molybdène VI* : $MoO_2F_2,2OP(C_6H_5)_3$

En adoptant la méthode de préparation précédente, on précipite un mélange de coordinat $(C_6H_5)_3PO,0,5H_2O$ et de complexe $MoO_2F_2,2OP(C_6H_5)_3$. Le tout est agité dans de l'éthanol absolu, dans lequel seul le coordinat est soluble. Le complexe est jaune et subit une fusion pâteuse à 118°C.

μ = 0,35 M.B.

Analyse pour $MoO_4F_2C_{36}H_{30}P_2$

Calc.% :	C : 59,84	H : 4,18	P : 8,57	F : 5,26
Tr.% :	58,15	4,38	8,15	5,99

5. *Dioxodifluoro-bis(diméthylsulfoxyde)tungstène VI : $WO_2F_2,2(CH_3)_2SO$*

De l'acide tungstique H_2WO_4 est dissous sous agitation dans de l'acide fluorhydrique. On ajoute un excès de DMSO à cette solution filtrée. Le mélange est évaporé sur bain de sable à 50-60°C. Au bout de quelques jours des aiguilles blanches de $WO_2F_2,2DMSO$ se déposent. F = 183°C.

Ce complexe est diamagnétique.

Analyse pour $WO_4F_2C_4H_{12}S_2$

Calc.% :	C : 11,71	H : 2,95	S : 15,64	F : 9,26
Tr.% :	11,14	2,93	15,28	9,29

Des essais similaires ont été entrepris en vue de préparer $MoO_2F_2,2DMF$, $MoO_2F_2,2DMA$ et $MoO_2F_2,2TMU$. Les composés blancs ainsi obtenus se décomposent rapidement à l'air.

Les produits que nous avons précipités avec l'acide tungstique et des bases organiques telles que la 2-2'bipyridyle et l'o-phénanthroline sont roses. Les résultats d'analyse révèlent en général la présence d'un excès de fluor et d'un défaut de carbone si on les compare aux formules $WO_2F_2(AA)$.

D'autres bases, telles que l'oxyde de pyridine et l'oxyde de picoline qui ont souvent un comportement analogue aux coordinats précédents à cause de leur atome d'oxygène-donneur, réagissent ici de manière différente.

C. Complexes du molybdène au degré d'oxydation V

1. *Oxotrifluoro(o-phénanthroline)molybdène V : $MoOF_3,(C_{12}H_8N_2)$*

3,26g (2.10^{-2} moles) de $MoO(OH)_3$ sont dissous dans des récipients en polyéthylène, sous agitation, dans 13 ml d'acide fluorhydrique à 40%, en atmosphère fermée sous CO_2. La solution bleue obtenue est filtrée. On lui ajoute 4g (2.10^{-2} moles) d'o-phénanthroline monohydratée : $C_{12}H_8N_2,H_2O$, dissous dans le minimum d'éthanol absolu.

La solution obtenue prend alors une coloration rouge foncé. Des cristaux se déposent immédiatement. Ils sont filtrés au bout d'une ou deux heures, lavés à l'éthanol absolu et séchés sous vide. Leur coloration est vert-olive.

Analyse pour $MoOF_3C_{12}H_8N_2$

Calc.% :	C :	41,28	H :	2,31	N :	8,02	F :	16,32
Tr.% :		41,15		2,56		8,07		15,51

2. μ-oxo-bis[oxodifluoro-2-2'bipyridyle molybdène V] : $Mo_2O_3F_4(C_{10}H_8N_2)_2$

Comme précédemment on dissout 3,26g de $MoO(OH)_3$ dans HF. On y ajoute une solution alcoolique concentrée de 3,15g (2.10^{-2} moles) de 2-2'bipyridyle : $C_{10}H_8N_2$. Le mélange prend une coloration rouge foncé. Au bout de deux à trois heures on filtre les cristaux qui ont commencé à se former dès le mélange. Ils sont pourpres, lavés à l'éthanol absolu et séchés sous vide pendant plusieurs jours.

Analyse pour $Mo_2O_3F_4C_{20}H_{16}N_4$

Calc.% :	Mo :	30,54	C :	38,23	H :	2,57	N :	8,92	F :	12,09
Tr.% :		30,7		38,13		2,81		8,95		11,70

BIBLIOGRAPHIE

1. W.P. GRIFFITH et T.D. WICKINS, J.chem.Soc.,p.675,1967.
2. H.L. KRAUSS et W. HUBER, Chem.Ber.,94,p.2864,1961.
3. B.J. BRIDSON, Inorg.chem.,6,p.1791,1967.
4. M.L. LARSON et F.W. MOORE, Inorg.chem.,5,p.801,1966.
5. S.M. HORNER et S.Y. TYREE Jr.,Inorg.chem.,1,p.122,1962.
6. W.M. CARMICHAEL, D.A. EDWARDS, G.W. FOWLES et P.R. MARSHALL, Inorg.chim.Acta,1,p.93,1967.
7. C.G. HULL et M.H.B. STIDDARD, J.chem.Soc.,p.1633,1966.
8. F. CHOPLIN, G. KAUFMANN et R. ROHMER, C.R.Acad.Sci.,268,p.333,1969.
9. Yu. A. BUSLAEV et S.P. PETROSYANTS, Zh.Neorg.Khim.,16,p.1330,1971.
10. N.S. NIKOLAEV et A.A. OPALOVSKII, Dokl.Akad.Nauk.SSSR.,129,p.801,1959.
11. Y.Y. KHARITONOV, Y.A. BUSLAEV et A.A. KUZNETZOVA, Russ.J.inorg.chem., 11,p.445,1966.
12. N.S. NIKOLAEV et A.A. OPALOVSKII, Proc.Akad.Sci.,USSR.,129,p.1061,1959.
13. A. PICCINI, Z.anorg.Chem.,1,p.51,1892.
14. A. PICCINI, Z.anorg.Chem.,10,p.438,1895.
15. W.P. GRIFFITH, J.chem.Soc.,p.5248,1964.
16. F.A. COTTON, R. FRANCIS et W.D. HORROCKS Jr.,J.phys.Chem.,64,p.1534,1960.
17. G. KAUFMANN et M.J.F. LEROY, Bull.Soc.chim.,p.3770,1966.
18. M.T. FOREL et M. TRANQUILLE, Spectrochim.Acta,26A,p.1023,1970.
19. a) N.P. JOHNSON, C.J.L. LOCK et G. WILKINSON, chem.Ind.(London),p.333,1963.
    b) N.P. JOHNSON, C.J.L. LOCK et G. WILKINSON, J.chem.Soc.,p.1054,1964.
20. a) L.R. FLORIAN et E.R. COREY, Inorg.chem.,7,p.722,1968.
    b) L.R. FLORIAN, Diss.Abstr.Int.B,30,p.3078,1970.
21. F. PETILLON, M.T. YOUINOU et J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.chim.,p.2375,1968.
22. D. GRANDJEAN et R. WEISS, Bull.Soc.chim.,p.3049,1967.
23. W.P. GRIFFITH et T.D. WICKINS, J.chem.Soc.(A),p.400,1968.
24. H.M. NEUMANN et N.C. COOK, J.amer.chem.Soc.,79,p.3026,1957.
25. C. FAVINI et E. PAGLIA, J.inorg.nucl.Chem.,8,p.155,1958.
26. P.C.H. MITCHELL, J.Inorg.nucl.chem.,25,p.963,1963.
27. F.A. COTTON et R.M. WING, Inorg.Chem.,4,p.867,1965.

28. D. GRANDJEAN et R. WEISS, Bull.Soc.chim.,p.3040,p.3044,p.3049,p.3054, p.3058,1967.

29. A. BISHOP, Thèse, Louisiana State Univ.,1963.

30. P.C. CROUCH, G.W.A. FOWLES, P.R. MARSHALL et R.A. WALTON, J.chem.Soc.(A), p.1634,1968.

31. E.L. WAGNER, J.amer.chem.Soc.,85,p.161,1963.

32. a) P. CASTAN, P. DAGNAC, F. GALLAIS, M.C. LABARRE, J.F. LABARRE et D. VOIGT, La Nature et les Propriétés des liaisons de coordination. Colloque International du C.N.R.S.,1969,(Editions 1970,p.100).
b) M.C. LABARRE, D. VOIGT et F. GALLAIS, Bull.Soc.chim.p.3328,1967.

33. D.M. HERCULES, Analytical chemistry,42,p.20,1970.

34. J. ESCARD, G. MAVEL, J.E. GUERCHAIS et R. KERGOAT, à paraître.

35. R. KERGOAT et J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.chim.,p.2932,1970.

CHAPITRE III

"OXOSULFATO" ET "OXO-OXALATO" COMPLEXES IONIQUES ET MOLECULAIRES DU MOLYBDENE (VI) ET (V)

Dans ce chapitre on décrit divers types de complexation des ions SO_4^{2-} et $C_2O_4^{2-}$ au molybdène de degrés d'oxydation V et VI, dans des composés moléculaires ou ioniques.

I. OXOSULFATOCOMPLEXES DU MOLYBDENE VI et V

A. INTRODUCTION

L'ion sulfate, SO_4^{2-} peut se comporter comme coordinat. Divers modes de liaison à un métal sont alors envisageables. Si deux atomes d'oxygène-donneur sont engagés dans des liaisons avec un ion métallique, le groupement "sulfato" est considéré comme chélate, ou bien sert de pont entre deux ions métalliques. Dans les deux cas sa symétrie est C_{2v}. Elle devient C_{3v} lorsque ce même groupement est monodenté.

Dans la chimie du molybdène on connaît peu de composés sulfatés. WARDLAW et coll. (1) en signalent quelques uns avec cet élément au degré d'oxydation III. Ces mêmes auteurs ont précipité des complexes ioniques du molybdène V, parmi lesquels, celui de formule globale $5(MoO_2)_2SO_4, 4(py)_2H_2SO_4, 16H_2O$, et par exemple, le trioxosulfatohexaisothiocyanato dimolybdate V de pyridinium : $(pyH)_4Mo_2O_3SO_4(NCS)_6$ (12).

Au degré d'oxydation VI, le molybdène n'entre que dans un nombre restreint de complexes moléculaires comprenant le groupement "sulfato" dans la sphère de coordination de l'ion métallique. A notre connaissance seuls

les composés de formule MoO_2SO_4 (1) et $MoO(SO_4)_2$ (3) ont été signalés jusqu'à présent. Aucune étude ni proposition de structure n'en a été faite.

D'autres auteurs (4) en faisant varier la normalité en acide sulfurique, de solutions aqueuses, ont cherché à y solubiliser le maximum de trioxyde de molybdène MoO_3. Ces expériences les conduisent à isoler également le composé MoO_2SO_4, avec un rendement faible.

Dans ce travail nous avons entrepris de fixer des coordinats organiques sur le molybdène VI, en coexistence avec le groupement "sulfato". La faible solubilité, dans la plupart des solvants, de MoO_2SO_4, préparé avec un bon rendement par une nouvelle méthode a limité notre étude. D'autres réactions d'échange de coordinat s'accompagnent en général d'hydrolyse, ou de la réduction partielle du molybdène et nous ont empêchés de caractériser à coup sûr tous les produits précipités.

Dans la suite, nous signalerons quelques données sur les complexes bien définis suivants :

- le dioxosulfato molybdène VI : MoO_2SO_4
- le dioxosulfato tri-(diméthylsulfoxyde)molybdène VI : MoO_2SO_4,3DMSO
- le trioxosulfatohexaisothiocyanato dimolybdate V de pyridinium :

$$(pyH)_4Mo_2O_3SO_4(NCS)_6$$

B. RESULTATS ET DISCUSSION

a) Dioxosulfato molybdène VI

Sans préjuger de la stéréochimie du dioxosulfato molybdène VI, MoO_2SO_4, soluble seulement sans décomposition apparente dans le diméthylsulfoxyde, on peut toutefois relever les pics d'absorption observés sur le spectre infrarouge enregistré dans le nujol.

Le groupement "sulfato" est probablement bidenté, mais le degré de polymérisation de la molécule n'a pas été déterminé comme il l'a été pour celles du type MoO_2X_2 (X : halogène) (5). Dans le cas du molybdène, l'entourage octaédrique se rencontre le plus fréquemment. Une molécule monomère donnerait au métal une tétracoordinence comme dans l'ion molybdate MoO_4^{2-}.

En tenant compte de la notation proposée par HERZBERG (6) pour les vibrations du groupement sulfate, la bande d'absorption d'indexation ν_3 se

décompose alors probablement en trois pics à 1240, 1140 et 1040 cm^{-1} correspondant à la symétrie C_{2v}.

Il est possible que le massif assez mal résolu dans la région de 960 à 910 cm^{-1} recouvre les bandes de vibration ν_1 et $\nu(Mo-O_t)$. Cette mauvaise résolution du spectre et la présence d'une absorption vers 750 cm^{-1} seraient peut être attribuables à l'existence de chaînes, bien qu'à ce sujet aucune conclusion ne puisse être tirée.

Les données spectroscopiques des oxosulfatocomplexes sont résumées dans le tableau I.

b) Dioxosulfato tris-(diméthylsulfoxyde)molybdène VI : MoO_2SO_4,3DMSO

Ce composé est soluble dans le diméthylsulfoxyde à froid, et l'acétonitrile à chaud ; dans ce dernier solvant un début de réduction apparaît. La coloration bleue, due à ce changement du degré d'oxydation est encore beaucoup plus marquée dans le méthanol.

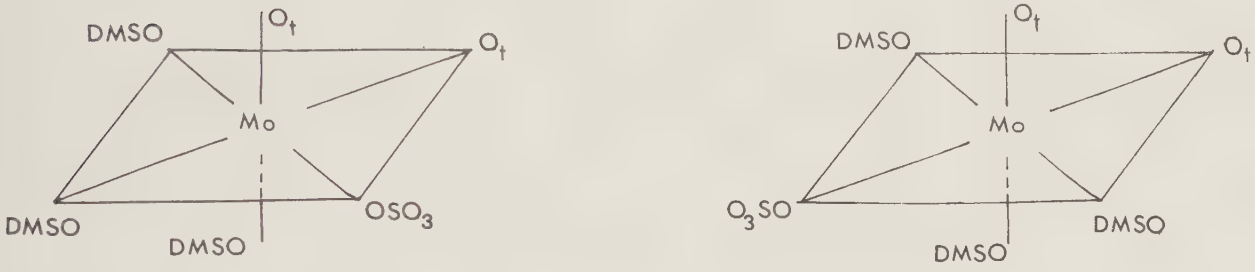
Les résultats de l'analyse centésimale correspondent à la formule MoO_2SO_4,3DMSO dans laquelle le molybdène VI serait hexacoordiné à la condition que le groupement "sulfato" se comporte comme coordinat monodenté, et donc de symétrie C_{3v}. Ce genre de complexation se rencontre aussi dans des composés tétraédriques des métaux de la première série de transition avec les coordinats thiourée et "sulfato" ou thiourée et "sélénato" (7).

Le diméthylsulfoxyde non coordiné laisse apparaître une bande très intense à 1050 cm^{-1}, correspondant à la vibration $\nu(S\rightarrow O)$. Ceci rend difficile toute indexation des pics dans cette région à cause de leur proximité ou même de leur recouvrement possible avec ceux du coordinat "sulfato". En particulier, la bande intense pointée à 1060 cm^{-1} est difficilement attribuable. Il est toutefois probable qu'elle soit due à la vibration ν_3 du groupement SO_4^{2-}, celle à 1015 cm^{-1} pouvant alors être indexée comme étant $\nu(S\rightarrow O)$ du coordinat organique. Cet abaissement de fréquence, allié au déplacement opposé des vibrations $\nu_a(C-S)$ et $\nu_s(C-S)$ pointées respectivement à 724 et 688 cm^{-1} est compatible avec une liaison du diméthylsulfoxyde au molybdène par l'intermédiaire de son atome d'oxygène.

Le coordinat "sulfato" de symétrie C_{3v} possède alors deux bandes de vibration de forte intensité à 1170 et 1060 cm^{-1} du type ν_3.

Dans cette région, un pic d'intensité plus faible à 1245 cm^{-1} correspond peut être à une des bandes supplémentaires signalées par KAUFMANN et LE ROY (8) pour des halogénures d'uranyle avec le DMSO. Une autre, à 840 cm^{-1} pourrait être considérée de la même manière.

Sur le spectre de MoO_2SO_4,3DMSO l'absorption due à la vibration ν_1 est difficilement discernable parmi celles provenant des liaisons (Mo-O_t) et des "balancements" des groupements CH_3.



MoO_2SO_4, 3DMSO

Dans le schéma ci-dessus on a représenté de manière globale la complexation autour du molybdène sans que toutefois les positions relatives des divers coordinats soient absolument sûres.

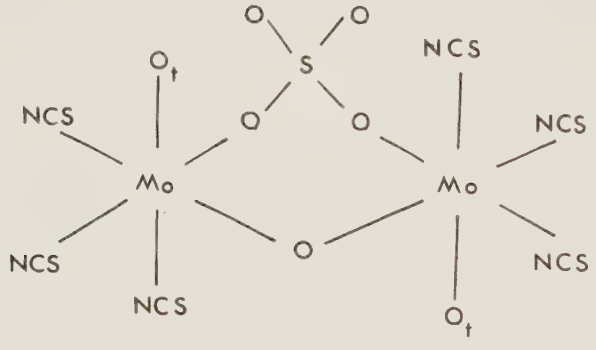
c) *Le trioxosulfatohexaisothiocyanato dimolybdate de pyridinium* :

$(pyH)_4Mo_2O_3SO_4(NCS)_6$

Peu de mesures physiques avaient été entreprises sur ce composé, synthétisé pour la première fois par WARDLAW et coll. (2). Le faible paramagnétisme qui l'accompagne, alors que le molybdène est au degré d'oxydation V, est en faveur d'une interaction ion métallique - ion métallique, ou d'un "super échange" au sens d'ANDERSON (20), dû à une dimérisation de l'anion.

La comparaison du spectre infrarouge de ce produit et de celui de l'ion $\left[Co_2SO_4NH_2(NH_3)_8\right]^{3+}$, interprété par NAKAMOTO et coll. (9) permet de penser à l'existence d'un groupement sulfate bidenté dans la position en pont. Dans ce cas aussi, la symétrie locale de l'ion SO_4^{2-} devient C_{2v}, ce qui explique la division de la vibration ν_3 par suite de la cessation de dégénérescence de la bande du type F_2 de l'ion libre. Ceci tendrait à prouver que le complexe du molybdène est obtenu par la substitution d'un atome d'oxygène en pont dans $(pyH)_4Mo_2O_4(NCS)_6$ par le groupement sulfate. Des essais similaires avec l'ion BF_4^{2-} qui souvent peut remplacer SO_4^{2-} dans des composés, tout en gardant la même stéréochimie ont été négatifs.

On a schématisé l'anion dimère $\left[Mo_2O_3SO_4(NCS)_6\right]^{4-}$ ci-dessous :



$\left[Mo_2O_3SO_4(NCS)_6\right]^{4-}$

Dans le tableau I on a consigné les principales bandes de vibration lues sur les spectres infrarouges de ces trois complexes et leur attribution possible.

TABLEAU I

Position en cm^{-1} des principales bandes sur les spectres infrarouges et attribution possible.

Composé	$\nu(Mo\text{-}O_t)$	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
MoO_2SO_4	980 960 910		448 425	1240 1140 1040	605
MoO_2SO_4,3DMSO	936 920 892		485	1170 1060	587 580
$(pyH)_4Mo_2O_3SO_4(NCS)_6$	956	(996)	438 420	1152 1108 1056	596 588

ν_1,ν_2,ν_3 et ν_4 sont les vibrations du groupement sulfate.

II. OXO-OXALATOCOMPLEXES DU MOLYBDENE VI et V

A. INTRODUCTION

Le coordinat "oxalato" $C_2O_4^{2-}$ se comporte le plus souvent comme chélate. Dans ce cas les liaisons avec un ion métallique se font par l'intermédiaire de deux atomes d'oxygène en position "cis" par rapport à la liaison C=C, les deux autres atomes étant libres. La littérature signale de très nombreux exemples de diverses natures, dans lesquels la coordination à un métal de transition est composée uniquement de groupements $C_2O_4^{2-}$. Dans plusieurs autres cas que nous ne citerons pas ici - on pourra se reporter en partie à l'introduction du premier chapitre - le coordinat "oxalato" coexiste avec d'autres de type différent.

Dans le cas particulier du molybdène, la structure cristalline du complexe $K_2\left[\left[Mo^{VI}O_2(C_2O_4)(H_2O)\right]_2O\right]$ (10) met en évidence l'existence d'un pont oxygène entre les deux atomes de molybdène, et d'une complexation de l'ion oxalate sous forme de coordinat bidenté. Les deux liaisons (C-O) proches de l'ion métallique perdent alors en partie leur caractère de multiplicité et s'allongent par rapport aux deux liaisons (C-O) opposées. Elles ont été évaluées respectivement à 1,27 Å et 1,17 Å. Des différences sensibles se retrouvent également (1,32 Å et 1,23 Å) dans le complexe du molybdène V avec le cation baryum, formulé : $Ba\ Mo^{V}_2O_4(C_2O_4)_2,5H_2O$ (11). DOUVILLE et coll. (12) ont, en traçant un grand nombre de spectres infrarouges d'oxalates au-dessus de 550 cm^{-1}, montré que cette méthode permettait de distinguer assez facilement l'ion oxalate du coordinat "oxalato". Ces conclusions ont été vérifiées par WENDLING (13) pour des complexes ioniques du molybdène dont la structure moléculaire avait été établie par diffraction X.

Plus rarement rencontrée, la forme tétradentate de $C_2O_4^{2-}$ a cependant été mise en évidence par diffraction de rayons X dans quelques composés du ruthénium (14), du cuivre (15) et du titane (16). Les quatre liaisons (C-O) sont alors proches les unes des autres et ont été évaluées à 1,24 Å environ. Il existe peu de données spectrales permettant de caractériser un tel mode de liaison.

B. RESULTATS ET DISCUSSION

a) *Coordinat "oxalato" bidenté*

Nous avons voulu déterminer le comportement du coordinat "oxalato" dans des complexes moléculaires du molybdène V. A notre connaissance, le μ-oxo-bis[oxo-oxalato-(o-phénanthroline)molybdène V], dihydraté de formule $[Mo_2O_3(C_2O_4)_2(C_{12}H_8N_2)_2],2H_2O$ était le premier signalé par MITCHELL en 1969 (17). Il a été obtenu par des échanges de coordinats à partir du composé ionique $K_2[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2],3H_2O$. En adoptant une méthode de synthèse directe différente, les deux seuls coordinats organiques - la 2-2'bipyridyle et l'o-phénanthroline - donnant des résultats positifs, nous ont conduits à isoler des oxo-oxalato complexes du même type. On propose à partir des résultats de l'analyse centésimale, quatre molécules d'eau d'hydratation pour le composé avec la 2-2'bipyridyle. Il peut alors être formulé : $[Mo_2O_3(C_2O_4)_2(C_{10}H_8N_2)_2],4H_2O$ et dénommé : μ-oxo-bis[oxo-oxalato(2-2'bipyridyle) molybdène V], tétrahydraté.

Ces deux complexes marron-bruns, pour lesquels la valeur de la conductivité molaire équivalente Λ est de l'ordre de 20 $\Omega^{-1}mole^{-1}cm^2$ en solution aqueuse pour des concentrations $10^{-3}M$, sont moléculaires.

Les moments magnétiques déterminés à température ambiante ($\mu \simeq 0,4$ magnéton de Bohr) sont caractéristiques d'une forme binucléaire dans laquelle un oxygène sert de pont entre deux atomes de molybdène.

Dans le tableau II, on propose une attribution des principales bandes des spectres infrarouges enregistrés en dispersion dans le bromure de potassium. Notons que l'absorption due à la vibration du groupement Mo-O-Mo est difficilement discernable parmi celles provenant des déformations γ(C-H) des molécules organiques.

Les spectres enregistrés en solution aqueuse dans les domaines du visible et de l'ultraviolet ne révèlent pas de bandes d'absorption nettes, attribuables à des transitions d-d attendues au degré d'oxydation V du molybdène. En effet, des transferts de charge importants des molécules organiques vers l'ion métallique surviennent dans ces régions. Toutefois, dans le cas de la 2-2'bipyridyle, on distingue quelques changements de pente ou épaulements sur les spectres dans la région du visible et du proche ultraviolet ; ils doivent sans doute être considérés comme des amorces de pics de transition

d-d dont le maximum est recouvert par les bandes de transfert de charge.

Ces observations sont consignées dans le tableau III.

TABLEAU II

Attribution proposée pour les principales bandes de vibration des spectres infrarouges des "μ-oxo-bis(oxo-oxalato)complexes (fréquences en cm^{-1})

$Mo_2O_3(C_2O_4)_2(o\text{-phen})_2,2H_2O$	$Mo_2O_3(C_2O_4)_2(bipy)_2,4H_2O$	Attribution proposée
3450 m	3450 m	ν(O-H) (H_2O)
1708 TF 1682 TF	1708 TF 1685 TF	ν_{as}(C=O) (ox.)
1630 m	1608 F 1602 TF	ν(C=N) (AA)
1520 F 1430 TF	1473 m 1447 F	ν(C=C) (AA)
1400 F	1385 m	ν_s(C-O)+ν(C-C) (ox.)
1280 m	1280 m	ν_s(C-O)+δ(O-C=O) (ox.)
957 TF	960 TF	ν(Mo-O_t)
908 m	905 f	ν(C-C) (ox.)
870 m 850 TF	—	γ(C-H) (AA)
740 m 720 F	772 F 740 m	γ(C-H) (AA)

(ox.) : coordinat "oxalato" - (AA) : o-phen ou bipy

TF : très fort - F : fort - m : moyen - f : faible -

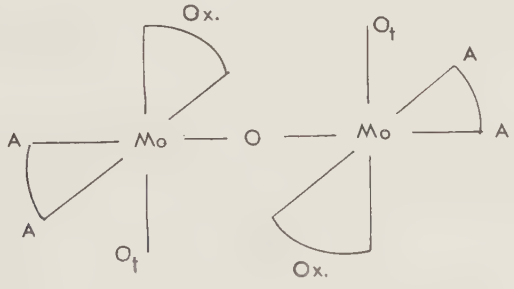
ν : vibration de valence - δ : vibration de déformation - γ : vibration hors du plan

TABLEAU III

Spectres des μ-oxo-bis(oxo-oxalato)complexes en solution aqueuse dans les domaines du visible et de l'ultraviolet.

Complexe	Position en cm^{-1}	ε	Attribution
$Mo_2O_3(C_2O_4)_2(o\text{-phen})_2,2H_2O$	(19 000 reflec.)		transition d-d
	27 800	1 460	transfert de charge o-phen→Mo^V
	36 400	20 900	transition interne π→π* de o-phen
	(34 400 reflec.)		
$Mo_2O_3(C_2O_4)_2(bipy)_2,4H_2O$	20 000	200	transition d-d
	27 800	4 200	transfert de charge bipy→Mo^V
	30 800	20 200	transition interne π→π* de bipy

Il est donc vraisemblable, en tenant compte de l'hexacoordinence du molybdène, que celui-ci est entouré par un atome d'oxygène terminal, un coordinat "oxalato" bidenté de symétrie C_{2v}, une molécule organique (AA) à deux azotes donneurs. Un troisième atome d'oxygène en pont sert de liaison commune entre deux ions métalliques. On a schématisé cette stéréochimie ci-dessous.

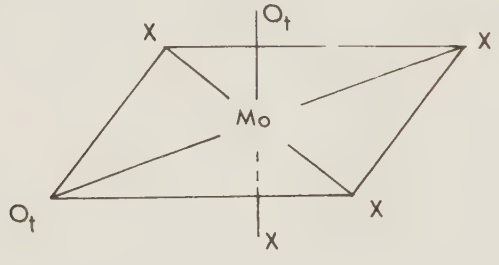


μ-oxo-bis(oxo-oxalato)complexes

b) *Coordinat "oxalato" tétradenté*

En choisissant de faire réagir dans certaines conditions (voir partie expérimentale) l'acide oxalique sur des oxofluorocomplexes du molybdène, on a entrepris de substituer une partie des atomes de fluor par le coordinat $C_2O_4^{2-}$. Ceci ne paraissait possible qu'en utilisant un composé facilement soluble sans décomposition dans des solvants adéquats. Pour ce faire, on a choisi le complexe ionique avec le cation tétraéthylammonium $\left[(C_2H_5)_4N\right]^+$. Les mêmes expériences ont été faites au laboratoire avec un oxochlorocomplexe du molybdène (19). Ces produits sont en général très solubles dans l'éthanol absolu, comme l'acide oxalique lui-même.

Dans les ions $\left[MoO_2Cl_4\right]^{2-}$ et $\left[MoO_2F_4\right]^{2-}$, schématisés ci-dessous, la position relative des atomes de fluor et de chlore est favorable à des substitutions même par des anions bidentés doublement chargés.



$\left[MoO_2X_4\right]^{2-}$ X= F ou Cl

Les résultats de l'analyse centésimale des solides cristallins blancs précipités par mélange des solutions alcooliques précédemment signalées, révèlent la présence d'un seul groupement oxalate pour deux atomes de molybdène et correspondent aux formules globales $M^I_2\left[Mo_2O_4X_4(C_2O_4)\right]$ dans lesquelles M^I désigne le cation tétraéthylammonium et X le fluor ou le chlore.

Les valeurs de la conductivité molaire équivalente déterminées dans l'acétonitrile et le nitrobenzène à température ambiante pour des concentrations 10^{-3}M sont compatibles avec la présence d'électrolytes (bis-1):2 en solution ;

Mesures conductimétriques en solution pour des concentrations 10^{-3}M

Composé	Λ en $\Omega^{-1}mole^{-1}cm^2$ dans CH_3CN	Λ en $\Omega^{-1}mole^{-1}cm^2$ dans $C_6H_5NO_2$
$[(C_2H_5)_4N]_2MoO_2F_4$	240	44,5
$[(C_2H_5)_4N]_2Mo_2O_4F_4(C_2O_4)$	300	55

On observe peu de pics attribuables à l'anion lui-même sur les spectres infrarouges. En particulier aucun n'est indexé comme étant ν(Mo-O-Mo) aux environs de 800 cm^{-1}. Ceux dus aux vibrations de l'oxalate lui-même sont nettement déplacés par rapport à la forme ionique de ce groupement rencontrée dans $K_2C_2O_4,H_2O$ par exemple. La forme chélatée de $C_2O_4^{2-}$ lui confère la symétrie C_{2v} pour laquelle les vibrations du type A_1 et B_1 sont actives en infrarouge. La disparition des bandes à 1708 et 908 cm^{-1} par rapport aux spectres des composés moléculaires décrits dans le paragraphe précédent est en faveur d'une symétrie D_{2h} du groupement oxalate. En effet, pour ce groupe de symétrie seules les vibrations de $C_2O_4^{2-}$ du type B_{1u},B_{2u} et B_{3u} sont actives en infrarouge, tandis que celles d'indice g n'apparaissent qu'en Raman. Les pics pointés à 1708 et 908 cm^{-1} dans le cas de la symétrie C_{2v} correspondraient respectivement à des vibrations du type B_{1g} et A_g pour le groupe de symétrie D_{2h}. La forme tétradentée en pont du coordinat "oxalato" paraît alors la plus vraisemblable.

Les bandes intenses à 950 et 915 cm^{-1} pour le complexe chloré, 952 et 923 cm^{-1} pour le complexe fluoré semblent caractéristiques d'une symétrie locale C_{2v} pour les liaisons (Mo-O_t) prises deux à deux.

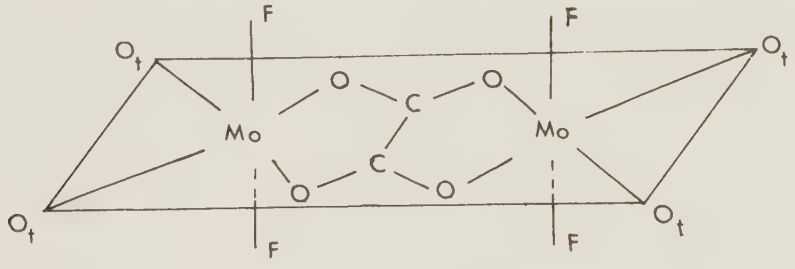
L'apparition d'un seul pic en RMN du fluor à -9,3 ppm par rapport au doublet de $CF_2Cl-CCl_2F$ pris comme référence interne semble prouver qu'en solution dans l'acétonitrile existe un seul type de fluor. La bande d'intensité moyenne pointée à 568 cm^{-1} sur le spectre infrarouge du complexe fluoré, auprès d'une autre beaucoup plus importante à 593 cm^{-1}, toutes deux attribuables à la vibration (Mo-F) provient peut être d'une déformation dans le cristal. Le pendant de cette vibration dans le composé chloré, ν(Mo-Cl) se situe à 345 cm^{-1}

et est unique.

La position en cm^{-1} et l'attribution possible des principales bandes de vibration lues sur le spectre infrarouge du composé fluoré sont résumées dans le tableau IV.

Le complexe chloré du molybdène au degré d'oxydation V, de formule $\left[(C_2H_5)_4N\right]_2Mo_2O_2Cl_6(C_2O_4)$, étudié au laboratoire (19) présente les mêmes caractéristiques que ceux décrits ci-dessous. L'augmentation attendue de l'ordre de la liaison ($Mo-O_t$) se manifeste par un déplacement sensible vers les hautes fréquences de la bande de vibration $\nu(Mo-O_t)$. Elle est pointée à 988 cm^{-1}.

On peut alors schématiser l'environnement du molybdène selon la figure ci-dessous:



$$\left[Mo_2O_4F_4(C_2O_4)\right]^{2-}$$

Des études sont en cours au laboratoire pour vérifier une telle structure.

Sur la figure 1 on a représenté les spectres infrarouges de $Mo_2O_3(C_2O_4)_2(bipy)_2,4H_2O$ et $\{(C_2H_5)_4N\}_2Mo_2O_4F_4(C_2O_4)$ enregistrés en dispersion dans KBr entre 1800 et 500 cm^{-1}.

TABLEAU IV

Principales bandes du spectre infrarouge de $[(C_2H_5)_4N]_2Mo_2O_4F_4(C_2O_4)$: attribution proposée et position (cm^{-1})

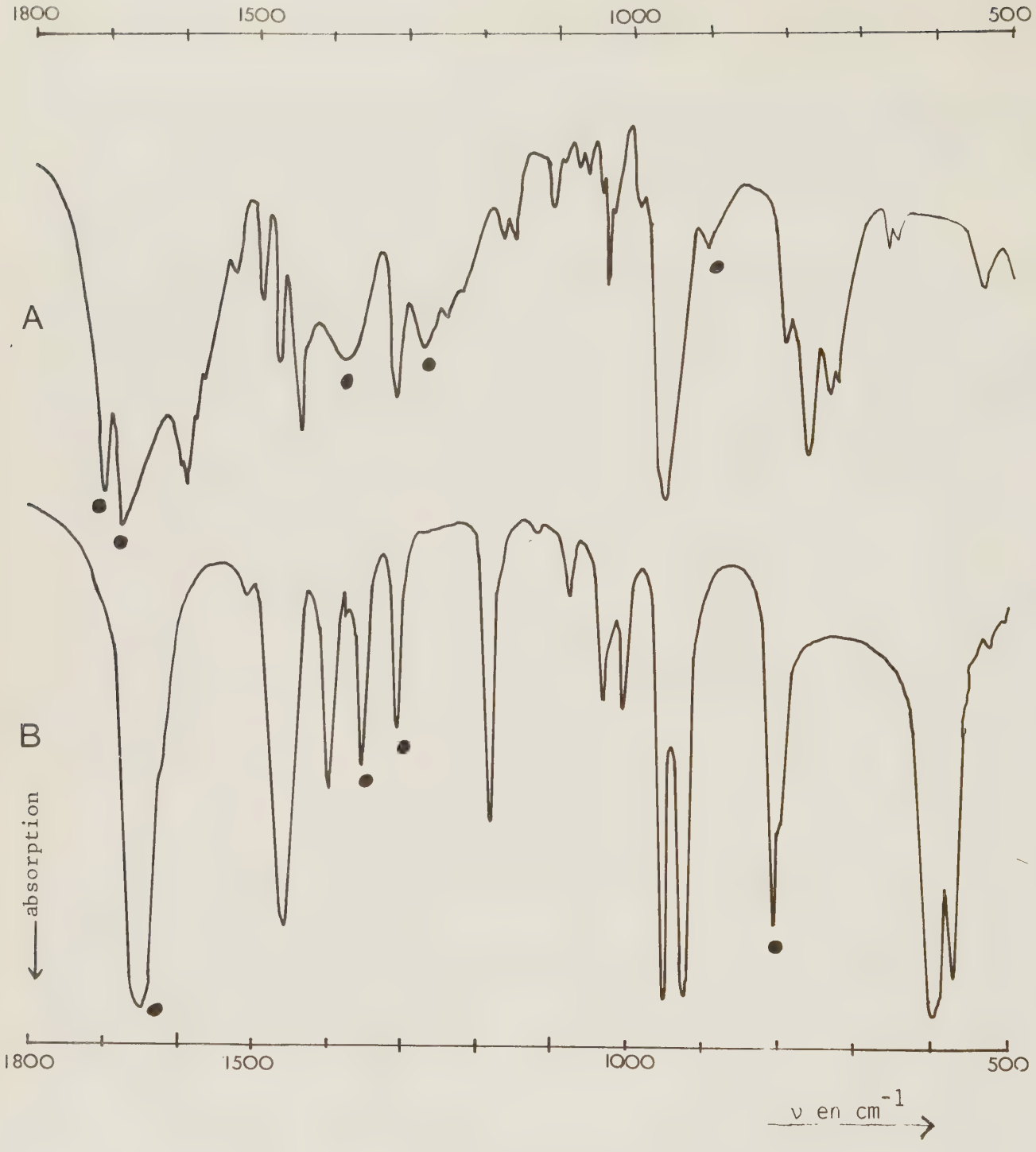
Position cm^{-1}	Attribution
1653 TF	ν_{as}(C-O) (ox.)
1458 F	cat.
1399 m	cat.
1351 m	ν_s(C-O) + ν(C-C) (ox.)
1310 m	ν_s(C-O) + δ(O-C-O) (ox.)
1181 m	cat.
1076 tf	cat.
1031 f	cat.
1005 f	cat.
952 TF	ν(Mo-O_t)
923 TF	ν(Mo-O_t)
802 F	δ_{as}(O-C-O) (ox.)
793 m	cat.
593 TF	ν(Mo-F)
568 m	ν(Mo-F)

TF : très fort - F : fort - m : moyen - f : faible - tf : très faible -

ν : vibration de valence - δ : vibration de déformation -

ν_s : vibration symétrique - ν_{as} : vibration asymétrique -

cat. : cation tétraéthylammonium - (ox.) : coordinat "oxalato".



Spectres infrarouges de : A : $Mo_2O_3(C_2O_4)_2(bipy)_2,4H_2O$

B : $\left[(C_2H_5)_4N\right]_2Mo_2O_4F_4(C_2O_4)$

● : Bandes du coordinat "oxalato"

Figure 1 -

CONCLUSION

Le coordinat "sulfato" a été fixé au molybdène dans des complexes moléculaires et ioniques aux degrés d'oxydation V et VI. La cessation de dégénérescence de la vibration du type F_2 dans l'ion libre SO_4^{2-} se fait de diverses manières selon le nombre d'atomes d'oxygène mis en jeu pour former des liaisons avec l'ion métallique. Ainsi, dans la région de 1100 cm^{-1} la vibration ν_3 semble se diviser en trois bandes dans les composés MoO_2SO_4 et $(pyH)_4Mo_2O_3SO_4(NCS)_6$, caractéristiques d'une symétrie locale C_{2v} due à une forme bidentée. On propose un pont sulfate dans le complexe ionique.

Dans la molécule MoO_2SO_4,3DMSO on rencontrerait le coordinat "sulfato" monodenté de symétrie C_{3v}. La vibration ν_3 ne donne alors naissance qu'à deux bandes dans la région de 1100 cm^{-1}.

Avec l'oxalate, on rencontre des formes chélates courantes dans les complexes moléculaires $Mo_2O_3(C_2O_4)_2(o\text{-phen})_2,2H_2O$ et $Mo_2O_3(C_2O_4)_2(bipy)_2,4H_2O$. Dans l'anion $Mo_2O_4F_4(C_2O_4)^{2-}$ il semble se comporter par contre comme pont tétradenté entre les deux atomes de molybdène. La symétrie locale du groupement $C_2O_4^{2-}$ devient D_{2h}, ce qui simplifie notablement les spectres infrarouges, par rapport à ceux obtenus avec les composés moléculaires.

PARTIE EXPERIMENTALE

A. PREPARATION DES OXOSULFATOCOMPLEXES

a) *Dioxosulfato molybdène VI : MoO_2SO_4*

8g d'hydroxyde de molybdène V, $MoO(OH)_3$ sont dissous à chaud dans 30 à 35 ml d'H_2SO_4 concentré. Après une à deux heures de chauffage, la solution brune du début devient vert foncé. Peu à peu elle s'éclaircit et devient pratiquement incolore pendant que de beaux cristaux blancs se déposent au fond de l'erlenmeyer.

Le solide est recueilli sur verre fritté, rapidement débarrassé de la solution et immédiatement après, abondamment lavé à l'acétone et séché sous vide sur H_2SO_4.

Le composé est très déliquescent et sensible à la lumière.

Analyse pour MoO_6S :

Calc.% :	Mo :	42,83		SO_4^{--} :	42,88
Tr.% :		43,37			42,49

b) *Dioxosulfato tris(diméthylsulfoxyde)molybdène VI : $MoO_2SO_4,3(CH_3)_2SO$*

Ce composé est obtenu sous forme de cristaux blancs par dissolution du précédent dans du diméthylsulfoxyde à 50-60°C sous agitation. La solution ainsi obtenue est évaporée sur bain de sable à 50-60°C environ pendant plusieurs jours, jusqu'à dépôt de cristaux.

Ceux-ci sont récupérés, débarrassés par succion du diméthylsulfoxyde restant et ensuite, lavés à l'acétone. Ils sont séchés sous vide sur H_2SO_4.
Ce composé est également déliquescent.

Analyse pour $MoO_9C_6H_{18}S_4$

Calc.% :	Mo :	20,93	C :	15,72	H :	3,96	S :	27,98	SO_4^{--} : 20,96
Tr.% :		21,05		15,65		4,06		26,99	20,68

c) *Trioxosulfatohexaisothiocyanato dimolybdate V de pyridinium* :

$(C_5H_6N)_4Mo_2O_3SO_4(NCS)_6$

Il a été préparé selon la méthode décrite par JAMES et WARDLAW (2).

Analyse :

Calc.% :	Mo :	19,1	C :	31,1	N :	13,9	H : 2,40
Tr.% :		19,0		30,9		13,85	2,47

B. PREPARATION DES OXO-OXALATOCOMPLEXES

a) *μ-oxo-bis[oxo-oxalato(o-phénanthroline)molybdène V],dihydrate* :

$Mo_2O_3(C_2O_4)_2(C_{12}H_8N_2)_2,2H_2O$

Dans 20 ml d'une solution aqueuse concentrée d'acide oxalique $H_2C_2O_4,2H_2O$, on dissout sous agitation et en atmosphère de gaz carbonique 1,63g (10^{-2} moles) d'hydroxyde de molybdène V $MoO(OH)_3$.

A cette solution brune, on ajoute une solution alcoolique contenant 2g (10^{-2} moles) d'o-phénanthroline monohydratée. Un précipité brun du complexe se forme immédiatement. Il est filtré, lavé à l'éthanol absolu et séché sous vide.

Analyse pour $Mo_2O_{13}C_{28}H_{20}N_4$

Calc.% :	Mo :	23,62	C :	41,40	H :	2,48	N : 6,90
Tr.% :		24,1		41,51		2,89	6,90

b) *μ-oxo-bis[oxo-oxalato(2-2'bipyridyle)molybdène V],tétrahydrate*

$Mo_2O_3(C_2O_4)_2(C_{10}H_8N_2)_2,4H_2O$

A la solution brune préparée comme précédemment, on ajoute une solution alcoolique contenant 1,56g (10^{-2} moles) de 2-2'bipyridyle. Le précipité marron formé est filtré, lavé à l'éthanol absolu et séché sous vide.

Analyse pour $Mo_2O_{15}C_{24}H_{24}N_4$

Calc.% :	Mo :	23,97	C :	36,01	H :	3,02	N :	7,00
Tr.% :		25,1		34,96		3,13		7,21

c) μ-oxalato-bis[dioxodifluoro molybdate VI] de tétraéthylammonium

$[(C_2H_5)_4N]_2Mo_2O_4F_4(C_2O_4)$

1,63g (10^{-2} moles) d'hydroxyde $MoO(OH)_3$ est dissous dans 20 ml d'acide fluorhydrique à 40%. A cette solution on ajoute 3,3g (2.10^{-2} moles) de chlorure de tétraéthylammonium $(C_2H_5)_4NCl$ dissous dans HF. Les deux solutions sont mélangées et l'ensemble est abandonné à l'air pendant plusieurs jours pour évaporation. Les cristaux blancs de $[(C_2H_5)_4N]_2MoO_2F_4$ déposés sont lavés à l'alcool et séchés sous vide.

A une solution alcoolique de ce composé on ajoute de l'acide oxalique dissous dans de l'éthanol. Au bout de quelques minutes des cristaux blancs de $[(C_2H_5)_4N]_2Mo_2O_4F_4(C_2O_4)$ apparaissent.

Analyse pour $Mo_2C_{18}H_{40}F_4N_2O_8$

Calc.% :	Mo :	28,20	C :	31,77	H :	5,93	N :	4,11	F :	11,17
Tr.% :		28,4		32,24		5,95		4,17		11,43

BIBLIOGRAPHIE

1. F.H. NICHOLLS, H. SAENGER et W. WARDLAW, J.chem.Soc.,p.1443,1931.
2. R.G. JAMES et W. WARDLAW, J.chem.Soc.,p.2726,1928.
3. E. HAYEK et A. ENGELBRECHT, Monatsh.,80,p.640,1949.
4. F.Y. IRKOV, A.A. PALANT et V.A. REZNICHENKO, Zh.Neorg.Khim.,15,p.1354,1970.
5. C.G. BARRACLOUGH et J. STALS, Aust.J.Chem.,19,p.741,1966.
6. G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Van Nostraud, New-York,1945.
7. C.D. FLINT et M. GOODGAME, J.chem.Soc.(A),p.1718,1967.
8. G. KAUFMANN et M.J.F. LEROY, Bull.Soc.chim.,p.3770,1966.
9. K. NAKAMOTO, J. FUJITA, S. TANAKA et M. KOBAYASHI, J.amer.chem.Soc.,79,p.4904, 1957.
10. F.A. COTTON, S.M. MOREHOUSE et J.S. WOOD, Inorg.chem.,p.1603,1964.
11. F.A. COTTON et S.M. MOREHOUSE, Inorg.chem.,p.1337,1965.
12. F. DOUVILLE, C. DUVAL et J. LECOMTE, C.R.Acad.Sci.,212,p.697,1941.
13. E. WENDLING, Revue chim.Minér.,3,p.929,1966.
14. P.T. CHENG, B.R. LOESCHER et S.C. NYBURG, Inorg.chem.,p.1275,1971.
15. J. GARAJ, Chem.Comm.,15,p.904,1968.
16. M.G.B. DREW, G.W.A. FOWLES et D.F. LEWIS, Chem.Comm.,15,p.876,1969.
17. P.C.H. MITCHELL, J.Chem.Soc.(A),p.146,1969.
18. J.Y. CALVES, R. KERGOAT et J.E. GUERCHAIS, à paraître.
19. F. LE FLOC'H, D. WESTLAKE et J.E. GUERCHAIS, à paraître.
20. P.W. ANDERSON, Phys.Rev.,79,p.350,1950; 115,p.2,1959.

CHAPITRE IV

NOUVEAUX COMPLEXES MOLECULAIRES DU MOLYBDENE V AVEC LE COORDINAT "HYPOPHOSPHITO" : $PH_2O_2^-$

INTRODUCTION

L'ion $PH_2O_2^-$ se rencontre dans de nombreux sels, tels que les hypophosphites des métaux alcalins, alcalino-terreux et de la première série de transition. Des études par spectroscopie infrarouge et Raman ont permis d'attribuer les bandes de vibration de cet anion (1)(2). Cependant, le degré d'oxydation du phosphore prête encore à discussion. De nombreuses analogies existant entre l'acide orthophosphorique H_3PO_4 et l'acide hypophosphoreux H_3PO_2, tant au point de vue force que longueur des liaisons P→O seraient en faveur de la présence du phosphore V préférentiellement au phosphore I. L'ion hypophosphite possède en effet deux coordinats "hydruro" et un seul proton peut neutraliser le groupement négatif. Il doit donc être considéré comme un dihydruro-dioxophosphate avec deux liaisons phosphore-hydrogène.

Les deux atomes d'oxygène-donneur confèrent naturellement à ce groupement un pouvoir complexant. A l'exemple des ions sulfate et phosphate, coordinats monodentés ou bidentés, différents modes de liaison comme groupement "hypophosphito" à un métal de coordination sont possibles. Dans l'hypothèse où les deux atomes d'oxygène sont liés, $PH_2O_2^-$ peut se fixer comme chélate, ou servir de pont entre deux atomes métalliques. Ces deux derniers types de liaison, où la symétrie de l'ion est C_{2v}, doivent se traduire par un abaissement sensiblement égal de l'ordre de la liaison multiple P→O.

Pour le moment, seuls quelques complexes contenant le groupement "hypophosphito" dans la sphère de coordination d'un ion métallique central ont été isolés sans que leur structure cristalline ait été déterminée.

Notons par exemple les hypophosphitozirconates et hafniates de métaux divalents (3), les dihypophosphito (o-phénanthroline) ou (2-2'bipyridyle) manganèse II (4) où $PH_2O_2^-$ se comporte sans doute comme coordinat bidenté. Dans la chimie du molybdène on signale quelques formules brutes de composés à structure mal définie, par exemple $Mo_5O_8(H_3PO_2)_7,3H_2O$ et $Mo_5O_{13}(H_3PO_2)_8,H_2O$ (5). Aussi, vu le pouvoir complexant du groupement $PH_2O_2^-$, nous nous sommes proposés d'étudier le comportement de ce coordinat dans des nouveaux complexes moléculaires du molybdène. Par diverses méthodes physiques, nous tenterons de déterminer la stéréochimie autour du métal de coordination. Enfin, à cause du caractère très réducteur de l'acide hypophosphoreux H_3PO_2, produit d'apport du groupement "hypophosphito", nous avons choisi de synthétiser des composés du molybdène au degré d'oxydation V.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les trois complexes décrits ici sont :

- le μ-oxo-bis[oxo-dihypophosphito molybdène V] : $Mo_2O_3(PH_2O_2)_4$
- le bis[dioxo-hypophosphito-1-10-o-phénanthroline molybdène V] : $[MoO_2(PH_2O_2)(C_{12}H_8N_2)]_2$
- le bis[dioxo-hypophosphito-2-2'bipyridyle molybdène V] : $[MoO_2(PH_2O_2)(C_{10}H_8N_2)]_2$

Le premier d'entre eux que nous décrirons d'abord semble se distinguer nettement des deux autres.

1. $Mo_2O_3(PH_2O_2)_4$: μ-oxo-bis[oxo-dihypophosphito molybdène V]

Ce composé est relativement soluble dans l'acide hypophosphoreux à 50% et également dans l'eau, mais dans des proportions beaucoup plus faibles. Il se produit d'ailleurs un début de décomposition en solution aqueuse, car certaines mesures physiques effectuées dans ce milieu ne sont pas reproductibles.

La valeur de la conductivité molaire équivalente (Λ de l'ordre de 0,5 $\Omega^{-1}mole^{-1}cm^2$) dans le nitrobenzène, à partir de solutions de concentration $10^{-3}M$, prouve que le complexe est moléculaire.

La présence du groupement "hypophosphito" rend difficile la détermination par dosage du degré d'oxydation du molybdène. Cependant il est peu vraisemblable qu'en présence d'anions $PH_2O_2^-$ à pouvoir réducteur fort, le molybdène V de départ s'oxyde en molybdène VI. Ceci est confirmé par l'étude des spectres enregistrés par réflectance dans les régions du visible et de l'ultraviolet. En effet dans cet état, la configuration externe du molybdène est $4d^1$. En comparaison avec d'autres travaux (6) de MITCHELL et coll. sur des groupements "μ-oxo-bis[oxo-molybdène V]" : Mo_2O_3, nous attribuons le pic pointé à 12900 cm^{-1} à une transition d-d. En particulier des complexes de formule générale $Mo_2O_3L_4$ (avec L = L méthyl-ester-cystéine et 2-hydroxyéthanethiol) possèdent une bande sensiblement à la même longueur d'onde. Il faut cependant remarquer que cette fréquence, relativement faible, de la première transition d-d se rencontre plutôt avec certains coordinats polarisables, principalement ceux contenant des atomes de soufre-donneur. Dans la plupart des cas, surtout avec des coordinats plus électronégatifs, dont l'atome donneur est l'oxygène, la première transition d-d est pointée entre 15000 et 20000 cm^{-1}. On peut toutefois signaler un comportement analogue du complexe $Mo_2O_3(acac)_4$ [(acac) = acétylacétonate](7) pour lequel il apparaît une première transition à 13300 cm^{-1} et dans l'infrarouge un pic à 961 cm^{-1} correspondant à la vibration $\nu(Mo-O_t)$.

Vu la forte intensité de la bande à 24100 cm^{-1} - bien qu'en réflectance l'intensité ne soit pas un critère absolu - il est probable qu'elle soit due à l'effet d'un transfert de charge du coordinat $PH_2O_2^-$ vers l'atome de molybdène V. Par contre, le groupement hypophosphite possède une transition interne de faible intensité à 32000 cm^{-1}. Dans le complexe du molybdène, on observe une bande à la même fréquence, mais dont le coefficient d'extinction est beaucoup plus élevé. Dans ce cas son attribution paraît douteuse, car des transferts de charge $O^{2-} \rightarrow Mo^V$ sont signalés à des positions identiques (6c).

Le moment magnétique μ calculé à partir des mesures effectuées à température ambiante est égal à 0,9 magnéton de Bohr, valeur inférieure à celle attendue (1,73 M.B.) pour un composé monomère du molybdène au degré d'oxydation V. Ceci est néanmoins tout à fait compatible avec la présence d'un complexe binucléaire, dans lequel un atome d'oxygène servirait de pont entre les deux métaux de transition (6a).

La discussion des spectres infrarouges est basée sur les résultats d'études antérieures sur le coordinat "hypophosphito" effectuées par DEABRIGES (3) et l'ion hypophosphite, dans l'hypophosphite de potassium KPH_2O_2 (1) (2). Dans tous les cas les ions $PH_2O_2^-$ sont de forme tétraédrique et généralement de symétrie C_{2v}. Pour un tel groupement on s'attend à avoir neuf vibrations fondamentales, dont huit sont actives en infrarouge.

Le spectre de $Mo_2O_3(PH_2O_2)_4$ présente peu de bandes ; de plus dans la région 1200-1000 cm^{-1}, elles sont larges, intenses et mal résolues. Cependant, en comparant les résultats obtenus par les auteurs précédents, nous pensons qu'il est possible de proposer la coordination du groupement $PH_2O_2^-$ au molybdène par l'intermédiaire de ses atomes d'oxygène.

Dans le tableau I sont indiquées les fréquences en cm^{-1} et les attributions possibles des bandes lues sur le spectre infrarouge. A titre comparatif, nous consignons également l'indexation de l'hypophosphito-zirconate de magnésium, $MgZr(PH_2O_2)_6$ (3) et celle de l'hypophosphite de potassium KPH_2O_2 (1).

A partir de ce tableau, on peut constater tout d'abord que les bandes dues aux vibrations symétriques ou antisymétriques $\nu(PH_2)$ migrent vers les hautes fréquences de 80 à 100 cm^{-1} par rapport au composé ionique KPH_2O_2, tandis que celles correspondant au cisaillement $s(PH_2)$ le font en sens inverse de 30 à 40 cm^{-1}. Ces déplacements avaient déjà été observés par DEABRIGES (3). Par contre, les autres modes de vibration du groupement PH_2, tels que ceux dus aux mouvements d'oscillation $\omega(PH_2)$ et de balancement $r(PH_2)$ ne semblent pas donner lieu à des changements de position appréciables.

Les pics dus aux mouvements $\nu_{as}(PO_2)$ et $s(PH_2)$ d'une part, $\omega(PH_2)$ et $\nu_s(PO_2)$ d'autre part, sont confondus. Il est toutefois très net que la bande de vibration $\nu_{as}(PO_2)$ subit un fort déplacement vers les basses fréquences, dû sans doute à la coordination au molybdène du groupement $PH_2O_2^-$, par l'intermédiaire des atomes d'oxygène. Cet abaissement de fréquence est moins sensible pour le pic $\nu_s(PO_2)$ à cause de l'allure du spectre dans cette région. Toutefois, dans le domaine 4000-300 cm^{-1} des rapprochements certains sont possibles entre les spectres des hypophosphitozirconates et hafniates et celui obtenu avec le complexe $Mo_2O_3(PH_2O_2)_4$. L'indexation des bandes à 445 et 370 cm^{-1} paraît moins sûre. Celle pointée à 445 cm^{-1} pourrait être attribuée soit à $s(PO_2)$ soit à $\nu(Mo---O(hypo))$.

TABLEAU I

Attribution proposée des bandes infrarouges (fréquences en cm^{-1})

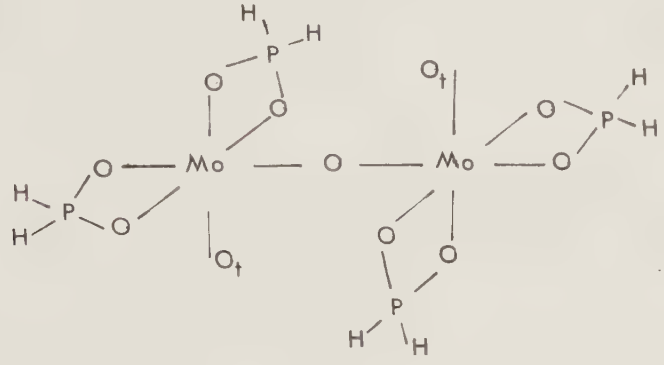
$Mo_2O_3(PH_2O_2)_4$	$MgZr(PH_2O_2)_6$	KPH_2O_2	Attribution proposée
2420 m	2440	2375	$\nu(PH_2)$
2400 m	2410-2390	2312 F	
1140 large TF	1175-1170	1230 F	$\nu_{as}(PO_2)$
	1130-1125	1171 F	$s(PH_2)$
1060 large TF	1100	1080 F	$\omega(PH_2)$
	1025-1000	1046 F	$\nu_s(PO_2)$
965 TF	-	-	$\nu(Mo\text{-}O_t)$
910 tf	925	924*	$\tau(PH_2)$
808 F	810	808 F	$r(PH_2)$
737 tf	-	-	?
445 m	475-450	476 m	$s(PO_2)$(a)
370 f	-	-	ν[Mo---O(hypo)] (a)

TF : très fort ; F : fort ; m : moyen ; f : faible ; tf : très faible ;
ν : vibration de valence ; ω: oscillation ; τ : torsion ; r : balancement ;
s : cisaillement.
ν_s : vibration symétrique ; ν_{as} : vibration asymétrique.
* : bande théoriquement inactive en infrarouge pour l'ion libre ; active en Raman
(a) : attribution incertaine pour le complexe du molybdène. En particulier l'indexation de la bande à 445 cm^{-1} pourrait être ν[Mo---O(hypo)]

La vibration $\nu(Mo-O_t)$ apparaît à 965 cm^{-1} sous forme de bande unique et intense. Cette position de la fréquence, supérieure à 960 cm^{-1} semble être caractéristique du groupement Mo_2O_3 dans le cas de molécules dimères, dont les deux atomes de molybdène au degré d'oxydation V sont liés par un atome d'oxygène (6).

Nous n'attribuons pas de vibration due au groupement Mo-O-Mo. La bande résultante pouvant être confondue avec celle à 808 cm^{-1}.

Les différentes mesures physiques effectuées sur ce complexe semblent donc confirmer un entourage octaédrique du molybdène V par un atome d'oxygène "terminal" et deux groupements bidentés "hypophosphito" ; le troisième atome d'oxygène servant de pont entre les deux métaux de transition (schéma I). Sur la figure 1 on a représenté les spectres infrarouges des deux types de complexes obtenus.



$Mo_2O_3(PH_2O_2)_4$

Schéma 1

2. $[MoO_2(PH_2O_2)(2\text{-}2'bipy)]_2$ et $[MoO_2(PH_2O_2)(o\text{-}phen)]_2$

Les résultats de l'analyse centésimale effectuée sur les complexes avec la 2-2'bipyridyle et l'o-phénanthroline correspondent à un motif $MoO_2(PH_2O_2)(AA)$, (AA) étant le coordinat organique bidenté. La formule la plus simple est celle d'un pseudo-octaèdre.

Cependant, les mesures magnétiques (μ de l'ordre de 0,5 magnéton de Bohr) permettent de proposer une molécule dimère, sinon polymère. Si on considère que l'entourage du molybdène V est octaédrique, actuellement on peut envisager deux hypothèses de structure dans le cas où $PH_2O_2^-$ est bidenté :

- molécule dimère de formule $\left[MoO_2(PH_2O_2)(AA)\right]_2$, soit $Mo_2O_4(PH_2O_2)_2(AA)_2$ (schéma II);
- chaîne qui peut s'écrire $\left[MoO_2(PH_2O_2)(AA)\right]_n$ (schéma III).

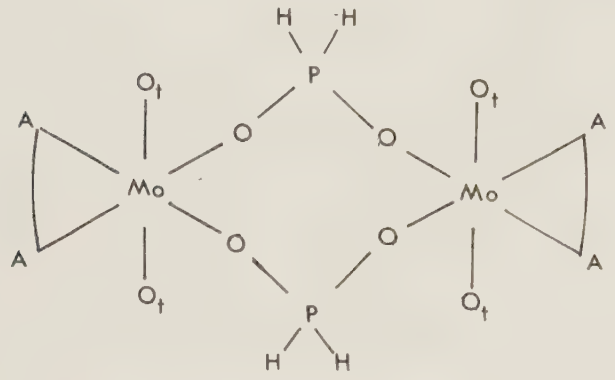


schéma II

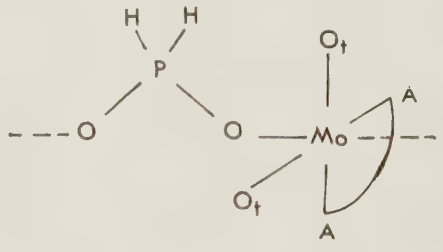


schéma III

Quel que soit le schéma proposé, les deux atomes d'oxygène-donneur du groupement "hypophosphito" sont partagés entre deux atomes de molybdène. Un tel mode de pont a déjà été observé pour des phosphinates (8), molécules dimères dans certains cas ; molécules polymères dans d'autres. Mais toutes contiennent des doubles ponts phosphinates.

Dans le tableau II, sont indiquées les principales bandes d'absorption apparaissant dans la région 4000-400 cm^{-1}, ainsi que l'attribution proposée.

En l'absence de mesures conductimétriques que nous n'avons pas pu effectuer à cause de la très faible solubilité, ou même de la décomposition des deux complexes dans les solvants convenables, nous pouvons avoir a priori un doute sur l'attribution des bandes de vibration à 2300 cm^{-1}. C'est en effet dans cette région qu'apparaissent les pics ν(N-H) des ions o-phénanthrolinium et bipyridylium.

Cependant, une étude plus détaillée des spectres infrarouges représentés sur la figure 1 permet d'affirmer que l'o-phénanthroline et la 2-2' bipyridyle sont directement liées au métal comme coordinats. La position des bandes de vibration ν(C=C), ν(C=N) et γ(C-H) en particulier, sont identiques aux erreurs d'appréciation près à celles observées dans les oxodiperoxocomplexes

et oxohalogénocomplexes (chapitres I et II). En particulier SCHILT et TAYLOR (9) constatent que le pic intense pointé à 1503 cm^{-1} dans l'o-phénanthroline libre se déplace vers les hautes fréquences de manière sensiblement différente suivant que le coordinat est lié à un métal ou à un proton. Dans le premier cas il se situe entre 1510 et 1530 cm^{-1}, dans le second on l'observe généralement vers 1540-1550 cm^{-1}. Nous le pointons ici à 1520 cm^{-1}. Ce phénomène, lié au dédoublement caractéristique des bandes de vibration γ(C-H) fait penser que l'o-phénanthroline est fixée sur le molybdène par l'intermédiaire de ses atomes d'azote. Il est vraisemblable que le comportement de la 2-2'bipyridyle est identique, les pics à 2310 et 2320 cm^{-1} sont alors attribuables sans ambiguité aux seules vibrations $\nu(PH_2)$ du groupement "hypophosphito".

Dans la région 1200-800 cm^{-1}, seules cinq bandes dues au groupement $PH_2O_2^-$ doivent apparaître. Les faibles dédoublements ou épaulements de certains pics sont peut être dûs dans notre cas à des déformations dans le cristal, sans la différenciation des groupements $PH_2O_2^-$, que proposait DEABRIGES pour les hypophosphitozirconates et hafniates (3).

Par rapport au spectre du premier complexe $Mo_2O_3(PH_2O_2)_4$, on note un certain nombre de modifications nettes. Tout d'abord la bande de vibration $\nu(PH_2)$ est déplacée de 100 cm^{-1} vers les basses fréquences et cette position se rapproche de celle observée pour l'hypophosphite de potassium. Alors que dans le complexe précédent, seule la position de la bande de vibration $\nu_{as}(PO_2)$ est modifiée par rapport à un composé ionique, dans le cas présent la coordination du groupement "hypophosphito" affecte principalement la bande d'indexation $\nu_s(PO_2)$ en la déplaçant vers les basses fréquences. On note en outre, une bonne résolution des spectres, dans tout le domaine de 4000 à 400 cm^{-1}.

La bande intense et fine, pointée à 957 cm^{-1} pour les deux composés est due à la vibration $\nu(Mo\text{-}O_t)$ des groupements MoO_2. Un autre pic "satellite" de faible intensité apparaît à 935 et 934 cm^{-1}, qui, s'il n'est pas attribuable à la vibration $\tau(PH_2)$ de $PH_2O_2^-$, active en principe uniquement en Raman, ne semble pas non plus devoir être considéré comme la deuxième bande $\nu(Mo\text{-}O_t)$ d'un groupement "cis" MoO_2, pour lequel on observe généralement deux bandes d'intensité à peu près équivalente. Il est alors possible que des déformations dues au cristal donnent naissance à cette faible bande. Dans ce cas, les deux atomes d'oxygène terminaux se trouveraient en position "trans" par rapport

TABLEAU II

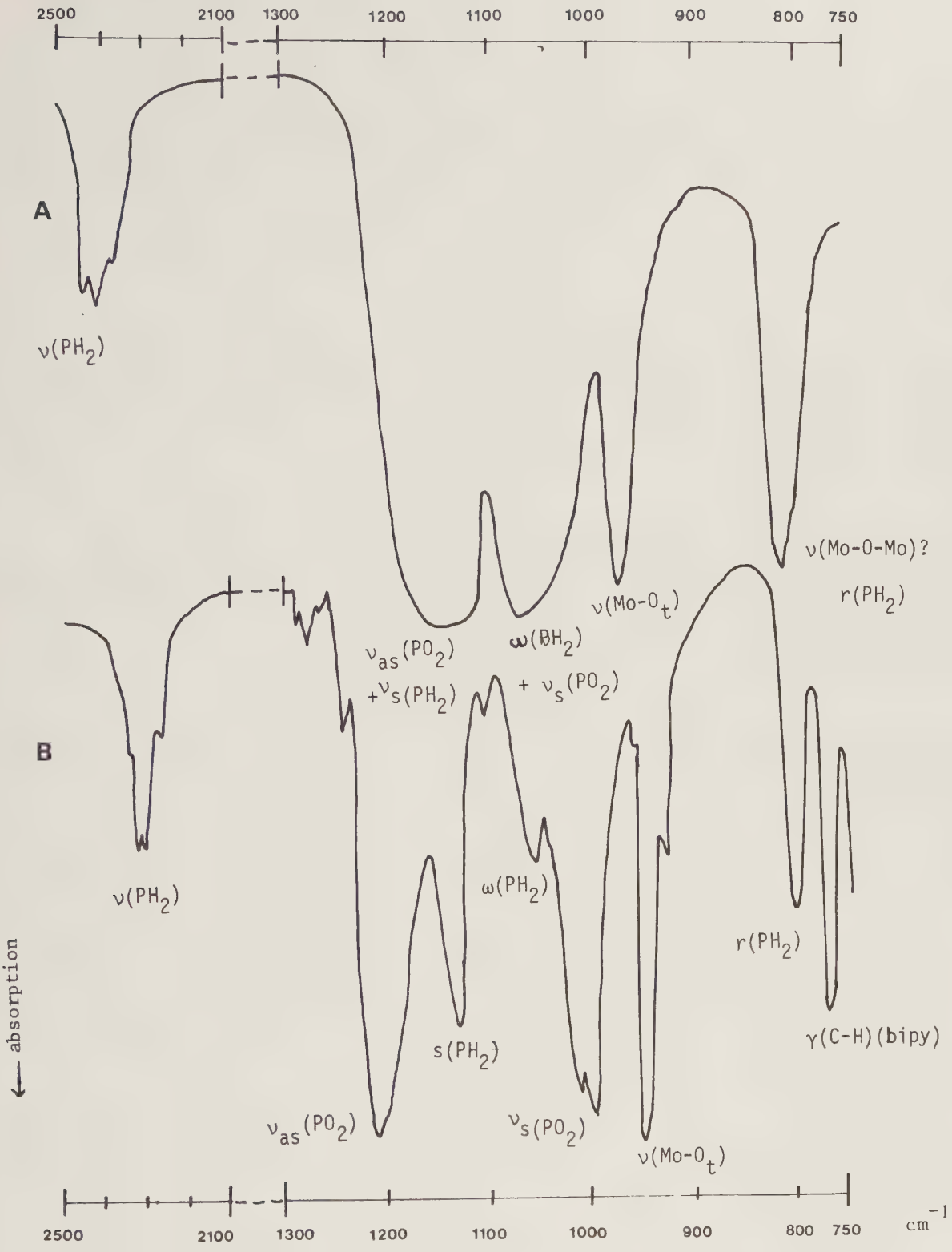
Attribution proposée des bandes infrarouges (fréquences en cm^{-1})

$[MoO_2(PH_2O_2)(bipy)]_2$	$[MoO_2(PH_2O_2)(o\text{-}phen)]_2$	Attribution proposée
2310 m	2320 m	$\nu(PH_2)$
1608 F 1602 TF	1626 m	$\nu(C=N)$
1475 F 1444 TF	1520 TF 1428 TF	$\nu(C=C)$
1213 TF	1210 TF 1202 ep	$\nu_{as}(PO_2)$
1147 F	1145 F 1140 ep	$s(PH_2)$
1065 f	-	$\omega(PH_2)$
1015 TF	1010 TF	$\nu_s(PO_2)$
957 TF 935 tf	957 TF 934 tf	$\nu(Mo\text{-}O_t)$
-	870 m 851 F	γ(C-H) noyau central
800 F	810 ep 800 F	$r(PH_2)$
773 F 740 F 727 m	738 F 724 TF	γ(C-H) hétérocycle
492 m	493 m	$s(PO_2)$

TF : très fort ; F : fort ; m : moyen ; f : faible ; tf : très faible

ν : vibration de valence ; ω : oscillation ; r : balancement ; s : cisaillement ;

ν_{as} : vibration asymétrique ; ν_s : vibration symétrique ; ep. : épaulement.



Spectre infrarouge de A : $Mo_2O_3(PH_2O_2)_4$

B : $\left[MoO_2(PH_2O_2)(bipy)\right]_2$

Figure 1

au métal de coordination, ce qui serait compatible avec la stéréochimie d'une molécule dimère (schéma II). Par contre dans une chaîne infinie $-PH_2O_2-Mo-PH_2O_2-$ (schéma III), deux atomes d'oxygène terminaux en position "trans" obligeraient également les deux atomes d'azote-donneur du même coordinat organique bidenté à se trouver de part et d'autre du même métal, ce qui paraît assez peu vraisemblable (10).

Dans les basses régions du spectre, et en particulier pour des fréquences inférieures à 500 cm^{-1}, la multiplicité des bandes, dont plusieurs sont dues au coordinat organique, rend difficile toute attribution, et en particulier celle des vibrations $\nu[Mo---O\leftarrow P(hypo)]$.

Des mesures cristallographiques ont pu être réalisées avec des monocristaux du complexe avec la 2-2'bipyridyle. La maille est monoclinique avec les paramètres suivants :

a = 9,82 ± 0,05 Å
b =17,45 ± 0,10 Å
c =18,12 ± 0,10 Å
β = 129°20' ± 30'

Les conditions limitant les réflexions possibles :

h o l : l = 2n
o k o : k = 2n

sont compatibles avec le groupe spatial $P_{2_{1/c}}$ ou C_{2h}^5 (11). La densité mesurée par flottation dans un mélange de bromoforme et de tétrachlorure de carbone et par pycnométrie dans le benzène est 1,93. Cette valeur implique la présence de quatre motifs "dimères" par maille (dcal = 1,93).

Il est pratiquement impossible, vu l'allure des spectres dans la région du visible de situer les bandes dues à des transitions d-d. Une absorption intense, correspondant sans doute à des transferts de charge $PH_2O_2^- \rightarrow Mo^V$ et ophen$\rightarrow Mo^V$ ou bipy$\rightarrow Mo^V$ est détectée.

Cependant, dans le cas du complexe avec la 2-2'bipyridyle, on observe un changement de pente assez net à 13900 cm^{-1}. Ceci est probablement dû à une transition d-d, dont le maximum du pic correspondant est enveloppé par la bande d'absorption du transfert de charge.

Un autre maximum apparaît aux environs de 28000 cm^{-1} ; il pourrait correspondre au pic à 32000 cm^{-1} du premier complexe, bien que ce déplacement

TABLEAU III

Position et attribution possible des bandes
dans les régions du visible et de l'ultraviolet.

Composé	Fréquences en cm^{-1}	Attribution proposée
$Mo_2O_3(PH_2O_2)_4$	12900	transition d-d
	24100	transfert de charge
	32000	transfert de charge
$[MoO_2(PH_2O_2)(2\text{-}2'bipy)]_2$	13900	transition d-d
	24700	transfert de charge
	28000	transfert de charge
$[MoO_2(PH_2O_2)(o\text{-}phen)]_2$	25000	transfert de charge
	27000	transfert de charge
$PH_2O_2^-$	32000	transition interne

soit important, ou à des transferts de charge du coordinat organique bidenté vers le métal.

Dans le tableau III, sont résumés les résultats obtenus pour les trois composés sur les spectres dans les régions du visible et de l'ultra-violet.

CONCLUSION

Le coordinat "hypophosphito" a été fixé sur le molybdène au degré d'oxydation V dans trois complexes moléculaires. Leurs spectres infrarouges révèlent des différences notables sur la position des bandes par rapport à l'ion libre $PH_2O_2^-$. Dans le cas du composé μ-oxo-bis [oxo-dihypophosphito molybdène V], le groupement "hypophosphito" se comporte comme un chélate. Par contre, lorsque les bases organiques, o-phénanthroline et 2-2'bipyridyle, interviennent comme coordinats, les deux atomes d'oxygène-donneur semblent fixés sur deux atomes métalliques différents.

Alors qu'on s'attend dans ces deux cas au même abaissement de l'ordre des liaisons P→O, on constate que les perturbations dues à la coordination du groupement $PH_2O_2^-$ affectent tantôt la vibration $\nu_s(PO_2)$, tantôt la vibration $\nu_{as}(PO_2)$.

Par ailleurs, à partir de certaines considérations sur la stéréochimie des molécules des complexes avec les bases organiques, des formes dimères avec des liaisons molybdène-oxygène terminal en position "trans" sont proposées en tenant compte de l'hexacoordinence du molybdène, sans toutefois exclure absolument un degré de polymérisation supérieur.

HYPOPHOSPHITOCOMPLEXES

PARTIE EXPERIMENTALE

I. PREPARATION DES COMPOSES

a) $MoO(OH)_3$: *hydroxyde de molybdène V*

L'hydroxyde $MoO(OH)_3$ a été choisi comme produit de départ. Il a été préparé selon la méthode décrite par PALMER (12).

b) $Mo_2O_3(PH_2O_2)_4$: *μ-oxo-bis[oxo-dihypophosphito molybdène V]*

On dissout à température ambiante, 1,63g (10^{-2} moles) de $MoO(OH)_3$ sous agitation et courant de CO_2, dans 25 ml d'acide hypophosphoreux HPH_2O_2 à 50%. Dès que la dissolution paraît complète, la solution brune ainsi obtenue est filtrée. On y verse sous agitation environ 200 ml d'éthanol absolu. Un précipité fin de $Mo_2O_3(PH_2O_2)_4$, vert-olive, se dépose immédiatement. Il est filtré, lavé à l'éthanol absolu et séché sous vide. Ce complexe est amorphe à la diffraction des rayons X.

Analyse pour $Mo_2O_{11}H_8P_4$

Calc.% :	Mo : 38,4	P : 24,54	H : 1,61
Tr.% :	38,4	24,79	1,97

c) $[MoO_2(PH_2O_2)(C_{12}H_8N_2)]_2$: *bis[dioxohypophosphito-1-10-o-phénanthroline molybdène V]*

Comme précédemment, on dissout 1,63g de $MoO(OH)_3$ dans 25 ml d'acide hypophosphoreux à 50%. A cette solution, on ajoute une solution alcoolique concentrée contenant un excès (5g) d'o-phénanthroline monohydratée $C_{12}H_8N_2,H_2O$. Le mélange prend alors une coloration pourpre. Afin de diminuer la viscosité de la solution, on y verse environ 20 à 30 ml d'éthanol absolu. Un précipité marron de composition mal définie, formé d'un mélange du composé précédent

$Mo_2O_3(PH_2O_2)_4$ et du complexe attendu, se dépose. Il est filtré et le filtrat est abandonné à l'air. Au bout de quelques heures, des cristaux marrons du complexe $\left[MoO_2(PH_2O_2)(C_{12}H_8N_2)\right]_2$ se déposent. Ils sont filtrés, lavés à l'éthanol absolu et séchés sous vide.

Analyse pour $Mo_2H_{20}C_{24}N_4O_8P_2$:

Calc.% :	Mo :	25,7	C :	38,62	H :	2,70	N :	7,50	P : 8,30
Tr.% :		25,3		38,67		2,61		7,76	8,48

d) $\left[MoO_2(PH_2O_2)(C_{10}H_8N_2)\right]_2$: *bis [dioxohypophosphito-2-2'bipyridyle molybdène V]*

On adopte la même méthode de préparation que celle utilisée pour le complexe avec l'o-phénanthroline. Dans ce cas, à la solution acide on ajoute une solution alcoolique concentrée contenant 4,4g de 2-2' bipyridyle($C_{10}H_8N_2$). Peu après la filtration du mélange marron, des monocristaux pourpres de formule $\left[MoO_2(PH_2O_2)(C_{10}H_8N_2)\right]_2$ apparaissent. Ils sont filtrés, lavés à l'éthanol absolu et séchés sous vide.

Analyse pour $Mo_2H_{20}C_{20}N_4O_8P_2$:

Calc.% :	Mo :	27,5	C :	34,40	H :	2,88	N :	8,02	P : 8,87
Tr.% :		27,7		34,40		3,02		8,03	8,98

BIBLIOGRAPHIE

1. M. TSUBOI, J.amer.Chem.Soc.,79,p.1351,1957.
2. J.S. ZIOMEK, J.R. FERRARO et D.F. PEPPARD, J.mol.Spectroscopy,8,p.212,1962.
3. J. DEABRIGES, Bull.Soc.chim.Fr.,p.485,1970.
4. J. SALA-PALA, R. KERGOAT et J.E. GUERCHAIS, C.R.Acad.Sci.,254,p.595,1972.
5. MELLOR'S, Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical chemistry, Longmans, Londres, vol. VIII, p.887,1962.
6. a) P.C.H. MITCHELL, Quarterly Review, 1, p.103,1966.
   b) A. KAY et P.C.H. MITCHELL, J.chem.Soc.(A),p.2421,1970.
   c) P.C.H. MITCHELL, J.chem.Soc.(A),p.146,1969.
   d) R.N. JOWITT et P.C.H. MITCHELL, J.chem.Soc.(A),p.1702,1970.
7. M.L. LARSON et F.W. MOORE, Inorg.chem.,2,p.881,1963.
8. B.P. BLOCK, S.H. ROSE, C.W. SCHAUMANN, E.S. ROTH et J. SIMKIM, J.amer.Chem.Soc.,84,p.3200,1962.
9. A.A. SCHILT et T.C. TAYLOR, J.Inorg.Nucl.Chem.,9,p.211,1959.
10. R. STOMBERG, Arkiv för Kemi, 24,p.111,1965.
11. International Tables for X-Ray Cristallography, Kynoch Press, Birmingham,1965.
12. W.G. PALMER, Experimental Inorganic Chemistry, University Press, Cambridge, p.406,1965.

APPAREILLAGE ET ANALYSES

1. ANALYSES

Les analyses de carbone, d'hydrogène, d'azote, de soufre, de phosphore, d'arsenic et de fluor ont été effectuées par le service central de microanalyse du C.N.R.S.

Le pourcentage en molybdène a été déterminé par calcination sous forme de MoO_3, du complexe avec l'α-benzoïnoxime selon la méthode décrite par VOGEL(1).

2. MESURES MAGNETIQUES

Nous avons utilisé une balance de GOUY montée suivant les plans de la "Newport Inst.limited". Le champ magnétique est produit par un électroaimant BAUDOIN alimenté par un courant d'intensité variable et peut atteindre 7000 GAUSS. La force exercée sur l'échantillon est mesurée par une balance SARTORIUS de type 2604, dont la précision est de 1/100 mg. L'ensemble de l'appareil est calibré à l'aide du composé $HgCo(NCS)_4$.

Les calculs ont été effectués en tenant compte de la loi de CURIE et non celle de CURIE-WEISS, les corrections de diamagnétisme sont calculées à partir des tables données dans "Modern Coordination chemistry" (2).

3. MESURES CONDUCTIMETRIQUES

Elles ont été effectuées sur un conductimètre TACUSSEL CD 6 AB à la température ambiante.

4. SPECTRES INFRAROUGES

Les spectres ont été enregistrés dans le domaine 4000-300 cm^{-1} avec un appareil 225 PERKIN-ELMER en prenant la méthode de dispersion dans le bromure de potassium à une concentration voisine de 1%, pour les

"oxodiperoxocomplexes", les "oxohalogénocomplexes" et les "oxohypophosphito-complexes". Les "oxosulfatocomplexes" ont été mis systématiquement en suspension dans le nujol. Cette méthode a aussi été employée pour les premiers cités afin de vérifier qu'il n'y avait pas d'échange avec KBr.

5. SPECTRES DANS LE VISIBLE ET L'ULTRAVIOLET

Ils ont été obtenus sur un spectrophotomètre de type BECKMAN DK 2A en employant de l'acétonitrile comme solvant pour les dioxodifluorocomplexes. La méthode par réflectance a été choisie pour des oxofluorocomplexes du molybdène V et les "oxohypophosphitocomplexes".

6. MESURES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

Pour les poudres cristallines nous avons utilisé une chambre DEBYE-SCHERRER de 360 mm de circonférence.

Les clichés avec monocristaux ont été réalisés avec une chambre de WEISSENBERG NONIUS de 180 mm de circonférence. Ces appareillages sont associés à une anticathode de cuivre.

7. " E.S.C.A."

Les composés ont été étudiés sous forme de poudres microcristallines à l'aide d'un spectromètre VARIAN (V-IEE15). Cet appareil utilise la radiation K_α (filtrée) de l'aluminium d'énergie 1487 eV pour bombarder l'échantillon et en extraire les photoélectrons : un analyseur sphérique électrostatique donne les diagrammes des niveaux d'énergie correspondants. On caractérise les différents éléments en ionisant certains niveaux (1s pour le carbone, l'oxygène et l'azote par exemple, $3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$, $3p_{3/2}$, $3p_{1/2}$ pour le molybdène etc...).

8. SPECTRES RAMAN

Ils ont été enregistrés à l'aide d'un appareil CARY 81 utilisant les excitations à 5682 Å et 6471 Å du Krypton.

9. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU FLUOR ^{19}F

L'appareil de RMN est du type JEOL C60 HL utilisé à 56,4 M Hz pour le fluor.

BIBLIOGRAPHIE

1. A.I. VOGEL, Quantitative Inorganic Analysis, Longmans, Green and Co., Londres, New-York, Toronto, 1959,p.440.
2. J. LEWIS et R.G. WILKINS, Modern Coordination Chemistry, Intersciences publishers, Inc. New-York,1964.
3. W.G. PALMER, Experimental Inorganic Chemistry, University Press, Cambridge,1965,p.406.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous avons caractérisé un certain nombre de nouveaux oxocomplexes moléculaires et ioniques du molybdène et du tungstène aux degrés d'oxydation V et VI, comportant tous une ou plusieurs liaisons multiples ion métallique-oxygène terminal.

L'apport de certaines bases organiques neutres à atomes d'oxygène-donneur ou d'azote-donneur et de certains anions minéraux à pouvoir complexant a permis de stabiliser des formes moléculaires d'oxocomposés du molybdène et du tungstène. Les produits ioniques décrits, comportent en général deux sortes d'anions dans la sphère de coordination de l'ion métallique.

Ainsi nous avons mis en évidence une nouvelle forme mononucléaire d'oxodiperoxocomplexes moléculaires heptacoordinés du molybdène VI et du tungstène VI. Ils sont caractérisés par le groupement $MO(O-O)_2$ et leur formule générale est $MO(O-O)_2,2L$ ou $MO(O-O)_2,(AA)$ selon que les coordinats organiques sont monodentés ou bidentés. Ces solides sont relativement stables à la température ambiante. La comparaison avec les composés analogues du chrome et la description des structures cristallines a permis de situer les deux groupements "peroxo" dans un même plan passant pour ainsi dire par l'ion métallique. L'atome d'oxygène-terminal se trouve dans une position axiale par rapport à ce plan.

La comparaison des films obtenus par diffraction de rayons X sur poudres permet de suggérer que les composés équivalents du molybdène et du tungstène sont isotypes.

Alors que dans la plupart des solvants organiques les complexes se dissolvent sans décomposition apparente, en solution aqueuse la labilité des coordinats organiques est mise en évidence par l'apparition de l'ion binucléaire peroxydé $M_2O_{11}^{2-}$. Ceci tendrait par contre à prouver une certaine force de la liaison du groupement "peroxo" à l'ion métallique, du moins pour des valeurs assez faibles du pH.

Le fort pouvoir complexant de l'ion fluorure a été mis à profit afin d'isoler des oxofluorocomplexes moléculaires du molybdène V et VI et du tungstène VI. Au degré d'oxydation supérieur, une nouvelle méthode de synthèse nous a permis de précipiter des dioxodifluorocomplexes formulés MO_2F_2,2L et MoO_2F_2,(AA) analogues à ceux déjà connus avec le chlore et le brome.

A partir des résultats de la spectroscopie infrarouge on propose une symétrie locale C_{2v} pour le groupement MO_2^{2+}, les deux atomes de fluor seraient en position "trans" par rapport à l'ion métallique.

Vu les difficultés de réduction du tungstène, nous avons synthétisé uniquement des complexes du molybdène V. L'o-phénanthroline et la 2-2'bipyridyle, seuls coordinats organiques à donner des réactions positives, nous ont conduits respectivement à l'obtention d'un complexe moléculaire monomère $MoOF_3$,o-phen et d'un autre dimère $Mo_2O_3F_4(bipy)_2$, dans lequel un oxygène sert de pont entre deux atomes de molybdène.

En nous arrêtant plus particulièrement à la liaison ($M-O_t$), nous nous sommes proposés de déterminer approximativement à l'aide d'équations simplifiées la valeur de la constante de force correspondante. On trouve que l'ordre de la liaison ion métallique-oxygène terminal dépend principalement du nombre d'atomes d'oxygène terminaux liés, et donc, du degré d'oxydation du métal. Les liaisons π formées par recouvrement en retour des orbitales pleines $p\pi$ de l'oxygène et celles vides, $d\pi$ de l'ion métallique sont plus importantes dans le cas des complexes au degré d'oxydation V. Pour un même état de valence, on peut aussi attribuer au fluor une influence accrue par rapport au chlore et encore plus au brome sur la valeur de cette constante de force.

La description de composés tant moléculaires qu'ioniques comportant les coordinats "oxalato" et "sulfato" nous a permis de caractériser divers modes de liaisons au molybdène. Le groupement SO_4^{2-} sert tantôt de pont bidenté dans le complexe binucléaire ionique $(pyH)_4Mo_2O_3SO_4(NCS)_6$, tantôt de coordinat monodenté dans la molécule monomère MoO_2SO_4,3DMSO. La cessation de dégénérescence de la vibration de valence de l'ion libre SO_4^{2-} se fait de manière différente selon la symétrie locale à laquelle appartient alors ce groupement. Dans le complexe ionique l'apparition de trois bandes propres au coordinat "sulfato" dans la région de 1100 cm^{-1} est caractéristique

d'une symétrie C_{2v}, tandis que sur le spectre du composé moléculaire avec le diméthylsulfoxyde, l'apparition dans cette même région de deux pics est compatible avec la forme monodentée de symétrie C_{3v}.

Signalons aussi la faible stabilité des complexes au degré d'oxydation VI, qui lors d'essais d'échanges du coordinat DMSO par l'o-phénanthroline et la 2-2'bipyridyle par exemple nous ont conduits à des précipités de formule mal définie et sans doute en partie hydrolysés.

On rencontre également les deux formes de coordination de l'ion oxalate $C_2O_4^{2-}$. Celui-ci se comporte comme chélate dans les molécules dimères $Mo_2O_3(C_2O_4)_2(o\text{-phen})_2,2H_2O$ et $Mo_2O_3(C_2O_4)_2(bipy)_2,4H_2O$ dans lesquelles le molybdène est au degré d'oxydation V.

A l'état de valence supérieure, et en coexistence avec le chlore ou le fluor, le coordinat "oxalato" engage ses quatre atomes d'oxygène dans des liaisons avec deux ions métalliques. Il sert alors de pont tétradenté dans les composés ioniques $\left[(C_2H_5)_4N\right]_2Mo_2O_4X_4(C_2O_4)$ (X = Cl ou F). D'après les spectres **infra**rouges et ceux de résonance magnétique nucléaire du fluor ^{19}F en admettant une analogie de structure entre le composé chloré et le composé fluoré, on peut proposer une position "cis" des atomes d'oxygène pris deux à deux, tandis que les quatre atomes d'halogène seraient équivalents en position "trans" par rapport aux ions métalliques. Par ailleurs, la symétrie locale de l'ion $C_2O_4^{2-}$ proche sans doute du groupe D_{2h} simplifie beaucoup les spectres infrarouges par rapport à ceux obtenus avec la forme chélate.

Nous nous sommes intéressés au groupement "hypophosphito" $PH_2O_2^-$ en présence de molybdène V. La complexation de cet anion, peu utilisé jusqu'à présent, nous a conduits semble-t-il à deux sortes de coordinations. La première, en l'absence de molécules organiques dans le composé binucléaire $Mo_2O_3(PH_2O_2)_4$ est telle que deux ions $PH_2O_2^-$ seraient liés au même atome de molybdène. En faisant intervenir l'o-phénanthroline et la 2-2'bipyridyle on a caractérisé des molécules de formule globale $\left[MoO_2(PH_2O_2)(AA)\right]_n$, mais non monomères et dans lesquelles le coordinat "hypophosphito" servirait de pont entre les métaux par l'intermédiaire de ses atomes d'oxygène-donneur. Pour le moment sans exclure un degré plus élevé de polymérisation, nous pensons que la forme dimère serait la plus vraisemblable.

A l'exeption des oxodiperoxocomplexes, nous avons supposé une hexacoordinence de l'ion métallique. En fait, comme on a pu s'en apercevoir tout au long de ce travail, les principales conclusions sur la stéréochimie des composés ont été apportées par l'analyse centésimale et la spectroscopie infrarouge. Alors que très souvent dans le cas des complexes des métaux de la première série de transition, les mesures magnétiques et la spectroscopie dans les domaines du visible et de l'ultraviolet sont d'un grand apport, ces méthodes ne fournissent ici que peu de résultats spectaculaires.

La faible symétrie, ou le manque total de symétrie des diverses molécules ou anions envisagés ne nous permet pas de proposer à coup sûr les stabilisations relatives des orbitales des ions métalliques par le champ des coordinats. De plus, l'existence de forts transferts de charges des coordinats vers le molybdène ou le tungstène, ainsi que dans certains cas la polymérisation des molécules est un obstacle à la connaissance des transitions des électrons des couches 4d et 5d quand ils existent.

Nous pouvons cependant espérer que les diverses stéréochimies proposées dans ces nouveaux types de composés pourraient être confirmées par la diffraction des rayons X.

Le Président du Jury :

P. SAUMAGNE

Vu et Permis d'imprimer

Le Président de l'Université de Bretagne Occidentale :

J. QUERRE